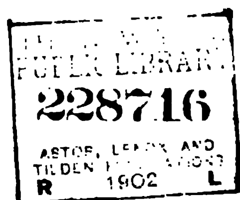


KA

Jo. ber



Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1893

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

ıd verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer

Für 1893

/

Erster Theil

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie, organische Chemie bis „Säuren der Fettreihe“

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

VORREDE.

Der Jahresbericht für 1893 erscheint später als es wünschenswerth gewesen wäre. Die Ursache ist ein zweimaliger Wechsel der Redaction. Herr Prof. Dr. Fittica, der bisherige Herausgeber, trat, nachdem er noch das Literaturverzeichnifs geliefert hatte, zurück. Herr Prof. Dr. Buchka unterzog sich der Aufgabe der Reorganisation und Weiterführung des Jahresberichtes, leitete auch einen grofsen Theil der Arbeiten, mufste aber vor ihrer Beendigung gleichfalls zurücktreten, weil eine ihm übertragene verantwortungsvolle Thätigkeit ihm nicht genügende Zeit für den Jahresbericht liefs. Der Unterzeichnete hat geglaubt, sich der schweren Aufgabe, den Jahresbericht weiter zu führen, nicht entziehen zu dürfen. Es durfte das von Liebig und Kopp begründete Werk schon um seiner historischen Bedeutung willen nicht der Versandung anheimfallen. Aber auch wenn diese Rücksicht der Pietät nicht bestände, wäre die Erhaltung des Jahresberichtes eine unabweisbare Pflicht. Das Bedürfnifs nach einer zugleich vollständigen und inhaltlich geordneten Berichterstattung über die chemische Arbeit jeden Jahres, das den Jahresbericht zu einem unentbehrlichen Rüstzeug von Generationen von Chemikern machte, ist auch heute noch vorhanden.

Damit nicht in Folge der beständigen Eroberung neuer Wissensgebiete durch die Chemie der Umfang des Jahresberichtes gar zu sehr anschwelle, erwies es sich als nöthig, von den Grenzgebieten, namentlich der Krystallographie, der physiologischen und der technischen Chemie, nur die Arbeiten zu berücksichtigen, die rein chemisches Interesse bieten. Der physikalischen Chemie und Elektrochemie wurde dagegen eher eine vermehrte Beachtung geschenkt. Die Nothwendigkeit der Ausfüllung von Lücken

in der Berichterstattung und von Umstellungen der einzelnen Referate machte es unmöglich, jeden gröfseren Abschnitt nur einem der Herren Mitarbeiter zu überweisen. Es wurde deshalb jedes Referat mit dem Signum der Herren Referenten versehen. Mängel in der Anordnung, Ungleichmäfsigkeiten in der Auswahl derjenigen Arbeiten aus den Grenzgebieten, deren Zugehörigkeit zur Chemie zweifelhaft erscheinen kann und in dem Umfang der einzelnen Besprechungen wolle man mit den aufsergewöhnlichen Schwierigkeiten entschuldigen, die der Herausgabe dieses Jahrganges entgegenstanden.

Bei der Herausgabe des Jahrganges kamen mir die sachkundigen Vorarbeiten des Herrn Prof. Fittica und namentlich des Herrn Regierungsrathes Prof. Dr. Buchka sehr zu statten. Es unterstützten mich wirksam die Herren cand. phil. Mertineit und Dr.-Ing. Johann Maier, sowie bei der Herstellung der Personen- und Sachregister Herr M. A. Bruck. Eine wesentliche Erhöhung der Brauchbarkeit des Jahresberichtes wird, wie ich hoffe, dadurch erreicht sein, dafs, einem Vorschlage des Herrn Prof. Dr. Minunni gemäfs, den bisherigen Registern noch ein nach dem Richter'schen Princip geordnetes Formelregister und ein systematisches Register beigegeben werden, deren Ausführung Herr Prof. Minunni gütigst selbst übernahm. Den genannten Herren und insbesondere den Herren Referenten sage ich für die wirksame Unterstützung besten Dank.

Braunschweig, im Juli 1901.

G. Bodländer.

Inhaltsverzeichnifs des ersten Theiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomgewichte und Anordnung der Elemente:

Stöchiometrie der Gase. Kritischer Zustand:

Dielektricität:

Chemisches Gleichgewicht. Dissociation:

Seite

Reactionsgeschwindigkeit:

Anorganische Chemie.

Apparate:

Seite

Vorlesungsversuche:

Allgemeines:

Metalloide.

Wasserstoff, Sauerstoff:

—

Metalle.

Allgemeines. Complexe Metallverbindungen:

Natrium, Kalium:

Seltene Erden:

Bor:

Aluminium:

Seite

Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadin:

Gold:

Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe:

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Säuren mit 5 At. Sauerstoff:

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff:

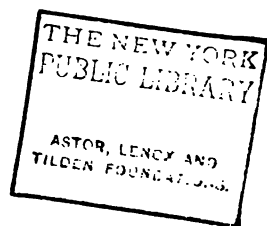
Schwefelderivate der Säuren:

Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$, Gummiarten, Humussubstanzen:

Basen:

Harnsäuregruppe:

Säurenitrile:



Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomgewichte und Anordnung der Elemente.

H. Landolt. Untersuchungen über etwaige Aenderungen des Gesammtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper[1]). — Es erscheint nicht unmöglich, dafs die Abweichungen der Atomgewichte der meisten Elemente von ganzen Zahlen ihre Ursache nicht darin haben, dafs die Massen der Atome selbst im irrationalen Verhältnisse stehen, sondern dafs gewisse Störungen die Massen der Einzelatome leichter oder schwerer erscheinen lassen, als sie wirklich sind. Es wäre denkbar, dafs das Gewicht eines Stoffes nicht allein durch seine Masse bestimmt wird, sondern auch durch eine gewisse Menge auf seiner Oberfläche verdichteten oder an ihn gebundenen „Schwereäthers". Die Menge des Lichtäthers könnte auch in den stärkst brechenden Stoffen nicht ausreichen, erkennbare Aenderungen des Gewichtes hervorzubringen. Nimmt man für die Dichte des Lichtäthers im leeren Raume den maximalen von Grätz ermittelten Werth 10^{-17}, bezogen auf Wasser = 1, an, so würde das Gewicht des in 50000 Millionen Kilogramm Schwefelkohlenstoff enthaltenen Lichtäthers nur 1,3 mg betragen. Man könnte aber mit Nägeli annehmen, dafs die Atome der chemischen Elemente, die selbst aus zusammengeballtem Aether bestehen, von einer Hülle von Schweräther umgeben seien, der seinerseits weit dichter ist als der Lichtäther. Man kann auch nach Bessel die Möglichkeit in Erwägung ziehen, dafs die Schwere nicht auf alle Substanzen mit gleicher Intensität wirkt. Wenn eine solche Verschiedenheit besteht, so könnte die Summe der Producte einer chemischen Reaction ein anderes Gewicht besitzen als die reagirenden Stoffe, entweder weil die Gesammtmasse der Körper sich

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1893, 301—334.

durch Ein- oder Austritt von Schwereäther geändert hätte, oder weil die Intensität der Schwere gegen die Substanzen, welche gleiche Masse, aber verschiedene Beschaffenheit besitzen, verschieden ist. Um diese Erwägungen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen und namentlich um festzustellen, ob Fehler, die einer solchen Quelle entspringen, die Resultate von Atomgewichtsbestimmungen beeinflufst haben können, hat der Verfasser mehrere Reactionen innerhalb zugeschmolzener Glasgefäfse vorgenommen und geprüft, ob dabei irgend eine Gewichtsänderung eintrete. Das Glasgefäfs bestand aus einem mit den Schenkeln nach unten gerichteten U-Rohr; die reagirenden Substanzen befanden sich getrennt in den beiden Schenkeln und wurden nach genauester Wägung des Gefäfses vereinigt. Nach beendeter Reaction erfolgte eine erneute Wägung. Es wurden untersucht die Reactionen von Silbersulfat mit Eisenvitriol, von Jodsäure mit Jodwasserstoff, von Jod mit Natriumsulfit, von Chloral mit Aetzkali und die unter starker Dilatation verlaufende Auflösung von Chloralhydrat in Wasser. Bei der ersten Reaction fand in allen drei Fällen eine Gewichtsabnahme von 0,076 bis 0,146 mg statt, bei der zweiten in allen sechs Fällen eine Gewichtsabnahme von 0,003 bis 0,089 mg, bei der dritten in zwei Fällen eine Zunahme von 0,001 und 0,067 mg, in zwei Fällen eine Abnahme von 0,020 und 0,066 mg und bei der Reaction von Aetzkali und Chloralhydrat in zwei Fällen eine Zunahme von 0,003 und 0,006 mg. Bei der Auflösung von Chloralhydrat in Wasser blieb das Gewicht trotz der grofsen Dichteänderung vollständig constant. In allen Fällen betrug das Gewicht des Gefäfses sammt Inhalt etwa 1 kg, das Gewicht der Reactionsmasse 100 bis 300 g, der wahrscheinliche Fehler der Wägungen 0,009 bis 0,020 mg. Trotz des gröfseren Werthes der Gewichtsänderungen bei der Reaction gegenüber dem wahrscheinlichen Fehler und trotzdem die Aenderungen des Gewichts bei bestimmten Reactionen immer nach derselben Richtung erfolgten, läfst sich doch nicht mit voller Sicherheit angeben, dafs bei den Reactionen eine Gewichtsänderung wirklich stattgefunden hat. In jedem Falle haben aber die Gewichtsänderungen einen so kleinen Werth, dafs sie die Resultate der auf diese Reactionen begründeten Atomgewichtsbestimmungen nicht beeinflussen können. *Bdl.*

G. Hinrichs. Allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Angaben der chemischen Analyse[1]). —

[1]) Compt. rend. 116, 695—698.

Sei A das durch Analysen gefundene Atomgewicht eines Elementes, A_0 diejenige ganze Zahl oder ganze Zahl + 0,5, welche A am nächsten ist und nach Annahme des Verfassers das wirkliche Atomgewicht vorstellt, so ergiebt sich aus der Gleichung $A = A_0 \,.\, (1 + \alpha)$ für das Element ein Coëfficient, der die Abweichung der gefundenen Zahl von ganzen Vielfachen von $^1/_2$, bezogen auf die Gewichtseinheit, ausdrückt. Hat man für ein Element, bezogen auf ein Atomgewicht A eines anderen Elementes, das Atomgewicht x gefunden, so ist die dieser Zahl nächststehende ganze Vielfache von $^1/_2$, die Zahl x_0 durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{x}{A} = \frac{x_0}{A_0}(1 + \xi - \alpha).$$

Hierin drücken ξ und α die „Coëfficienten" der beiden Elemente aus. Es kann nun durch genauere Untersuchung festgestellt werden, ob, wie der Verfasser glaubt, die Coëfficienten jedes Elementes sich bei zunehmender Genauigkeit immer mehr der Null nähern. *Bdl.*

G. Hinrichs. Bestimmung der Atomgewichte nach der Grenzmethode [1]). — Seine Grenzmethode erläutert der Verfasser an dem Beispiele der Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs durch Dumas. Dumas hatte das von einer gegebenen Menge Sauerstoff gebildete Wasser gewogen. Wenn x das Gewicht des Wassers in jeder Bestimmung ist, so ist der nach Ansicht des Verfassers dazu gehörige richtige oder ideale Werth des Sauerstoffs $y' = {}^8/_9\, x$. Die Differenz des idealen Werthes gegen den experimentell gegebenen $\eta = y' - y$ bezeichnet der Verfasser als „Sauerstoffmangel". Eine Curvenzeichnung, in der die Werthe von x als Coordinaten, die im hundertfachen Mafsstabe gezeichneten Werthe von η die Abscissen sind, ergiebt, dafs die Versuche von Dumas in zwei Gruppen zerfallen. In den Versuchen 1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 16 und 19 ist $\eta = 0$, also $y' = y = 16$. Die zu den Versuchen 5, 6, 7, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18 gehörigen Punkte der Curve liegen auf einer Parabel; die Werthe von η nehmen mit steigender Menge des gebildeten Wassers zu. Würde man die Mittelwerthe aus diesen Versuchen nehmen, so erhielte man den Werth O = 15,99. Richtiger scheint es aber dem Verfasser, den für unendlich kleine Mengen Wasser sich durch Extrapolation ergebenden „Grenzwerth" zu ermitteln, der 16,00 ist. Die Versuche der zweiten Reihe müssen mit einem systematischen,

[1]) Compt. rend. 116, 753—756.

mit der Menge des entstandenen Wassers steigenden Fehler behaftet sein. *Bdl.*

G. Hinrichs. Gedanken über ein System der Atomgewichte, das auf Diamant als Urmafs basirt ist[1]). — Wasserstoff oder Sauerstoff sind keine geeigneten Urmafse für die Atomgewichte, weil ihr Gewicht nicht mit genügender Schärfe ermittelt werden kann. Eine bessere Einheit ist der Kohlenstoff in Form von Diamant, weil er rein vorhanden ist und leicht abzuwägen ist, und deshalb ein zuverlässiges Ausgangsmaterial bildet. Direct auf den Diamanten ist die Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs von Dumas basirt und darauf die des Calciums im Doppelspath. Vom Calcium gelangt man durch Umwandlung des Carbonats in das Sulfat zum Schwefel u. s. w. Immer ergeben sich, auf C = 12 bezogen, Atomgewichte, die von der Einheit oder der halben Einheit nur wenig verschieden sind. Der Verfasser schlägt eine graphische Darstellung des Systems der Elemente vor, bei der die Reactionen, durch die das Atomgewicht eines jeden bestimmt worden ist, klar zum Ausdruck kommen. *Bdl.*

J. D. van der Plaats. Ueber die Atomgewichte von Stas[2]). — Der Verfasser hat früher (1886) aus allen Versuchen von Stas für die Atomgewichte Mittelwerthe berechnet, wobei der Werth einzelner Bestimmungen geschätzt wurde. Es wird jetzt eine etwas strengere Rechnungsweise nach der Methode der kleinsten Quadrate angewendet, bei der subjective Schätzungen wegfallen und die Gewichte der einzelnen Bestimmungen gleich gesetzt werden oder jeder Bestimmung ein Gewicht gegeben wird, das dem Quadrate der mittleren Abweichung vom Mittelwerthe umgekehrt proportional ist. Nach der letzteren Berechnungsweise erhält man, bezogen auf O = 16, aus den Zahlen von Stas folgende Werthe:

Ag	107,9244 ± 0,0136	Na	23,0443 ± 0,0043
Cl	35,4565 ± 0,0049	Li	7,0235 ± 0,0051
Br	79,9548 ± 0,0101	Pb	206,9308 ± 0,0404
I	126,8494 ± 0,0166	N	14,0518 ± 0,0078
S	32,0590 ± 0,0095	NH_4 . . .	18,0740 ± 0,0034
K	39,1403 ± 0,0059	H	1,0055 ± 0,0021

Zieht man nur die zehn zuverlässigsten Bestimmungen des Atomgewichtes des Silbers in Betracht, so folgt der Werth Ag = 107,9287 ± 0,0027. Für Wasserstoff ergiebt sich als wahrscheinlichster Werth H : O = 1,0065 : 16 = 1 : 15,896. Die Angaben von

[1]) Compt. rend. **117**, 1075—1078. — [2]) Daselbst **116**, 1362—1367.

Hinrichs, dafs die Atomgewichtsbestimmungen von Stas mit einem systematischen, mit der Gröfse der Einwage regelmäfsig variirenden Fehler behaftet sind, sind falsch. Ein regelmäfsiger Gang der Werthe findet keineswegs statt, wenn man die Berechnungen richtig ausführt und nicht willkürlich einzelne Bestimmungen ausläfst. Auch hat Stas selbst angegeben, wie stark das für einzelne Bestimmungen verwendete Silbernitrat beim Erhitzen zersetzt war. Bei diesen Bestimmungen mufs die entsprechende Correctur angebracht werden und dann ergiebt sich noch deutlicher, dafs kein regelmäfsiger Gang der Atomgewichte bei steigender Einwage stattfindet. Ganz unzulässig ist es aber, mit Hinrichs Grenzwerthe der Atomgewichte durch Extrapolation zu berechnen. Das hiefse den mit der geringsten Substanzmenge angestellten Bestimmungen das gröfste Gewicht beilegen. Die Prout'sche Hypothese findet in den Bestimmungen von Stas die strengste Widerlegung. *Bdl.*

E. Vogel. Die Atomgewichtsbestimmungen von Stas[1]). — Nach der durch keinerlei thatsächliche Grundlage beeinflufsten Ansicht des Verfassers hat Stas nur diejenigen Versuche zur Berechnung der Atomgewichte verwendet, die Abweichungen von der Hypothese von Prout ergeben. Würde Stas vorurtheilslos beobachtet haben, so hätte er entdecken müssen, dafs die Gewichte der Substanzen nicht unveränderlich sind. Besonderen Anstofs nimmt der Verfasser an der mafsanalytischen Bestimmung der Chloride mit Silberlösung. Er giebt eine eigenartige Deutung der Erscheinung, dafs bei dem Endpunkte der Titration sowohl die Silberlösung als die Chloridlösung in der Flüssigkeit einen Niederschlag hervorruft. *Bdl.*

W. Spring. Bemerkungen zu einer kritischen Abhandlung von Herrn Hinrichs über die Genauigkeit der von Stas bestimmten Verhältnifszahl zwischen dem Chlorkalium und dem Sauerstoff, sowie über den allgemeinen Schlufs aus seinen Arbeiten, die das Prout'sche Gesetz betreffen[2]). — Hinrichs behauptet, dafs aus den Versuchen von Stas über die Umwandlung von Kaliumchlorat in Chlorkalium der Werth des Atomgewichtes des Sauerstoffs sich um so höher berechnet, je kleinere Mengen Kaliumchlorat als Ausgangsmaterial dienen. Hätte Stas nur 33 g Kaliumchlorat angewendet, so würde er für Sauerstoff den Werth 16 erhalten haben. Der Verfasser wendet hiergegen ein, dafs es falsch sei, aus den Variationen der Zahlen zwischen

[1]) Belg. Acad. Bull. [3], 26, 469—488. — [2]) Daselbst [3] 25. 83—87.

68 und 132 g Ausgangsmaterial auf Zahlen bei 33 g Material zu extrapoliren. Die Variation in den Zahlen für das Atomgewicht betrifft nur die dritte Decimale, während Stas nur die ersten beiden Decimalen als richtig ansieht. Auch hat Stas die Zahl 15,96 nur als hypothetische Einheit den übrigen Atomgewichtsbestimmungen zu Grunde gelegt und hat gezeigt, dafs die Hypothese von Prout auch dann keine Stütze erhält, wenn man alle Zahlen auf O = 16 bezieht. *Bdl.*

G. Hinrichs. Bestimmung des wahren Atomgewichtes des Wasserstoffs [1]). — Von neueren Bestimmungen des Atomgewichtes des Wasserstoffs bespricht der Verfasser diejenigen von E. H. Keiser, Dittmar u. Henderson u. E. W. Morley. Keiser erhielt unter Anwendung von je 0,66 g Wasserstoff in mehreren Versuchen den Mittelwerth 1.0032, Dittmar und Henderson aus je 2,66 g Wasserstoff den Mittelwerth 1,0085 und Morley aus je 3,80 g Wasserstoff den Mittelwerth 1,0075. Der Verfasser betrachtet es anscheinend als besonderen Erfolg seiner Methode, dafs es ihm gelungen ist, die drei Abweichungen von 1 in der Gleichung einer Parabel als Functionen der angewandten Wasserstoffmengen und zweier Constanten auszudrücken. Da die Parabel bei unendlich kleiner Einwage von Wasserstoff durch den Nullpunkt geht, ergiebt sich dem Verfasser das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1. Keiser hat nachträglich eine Bestimmung veröffentlicht, bei der nur 0,1797 g Wasserstoff angewandt wurden; diese hatte H = 1,00025 ergeben. Auch diesen Umstand sieht der Verfasser als Beweis seiner Anschauung an. *Bdl.*

W. Dittmar und J. B. Henderson. On the gravimetric composition of water [2]). — Die Resultate der Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs durch Dumas sind wahrscheinlich dadurch falsch, dafs Dumas versäumt hat, das Gewicht des von ihm synthetisch erhaltenen Wassers auf den leeren Raum zu reduciren. Wenn man nachträglich diese Correctur anbringt, so ergiebt sich aus den Zahlen von Dumas der Werth 15,81 für das Atomgewicht des Sauerstoffs. Die Bestimmungen von Erdmann und Marchand sind dadurch mit einem Fehler behaftet, dafs die Verfasser den Wasserstoff nur durch Aetzkali und Chlorcalcium trockneten, ohne zu berücksichtigen, dafs diese Trocknung unvollständig ist. Bei ihren eigenen Versuchen fanden die Verfasser,

[1]) Compt. rend. 117, 663—666. — [2]) Proc. of the Philosoph. Soc. of Glasgow: Chem. News 67, 54—56, 68—71, 77—78, 115—116, 126—127, 139—141, 151—152 und 164—167.

dafs Wasserstoff auch nicht über reinster Schwefelsäure getrocknet werden darf, weil das Gas dabei immer Schwefeldioxyd aufnimmt. Derselbe Fehler kann auch bei den Versuchen von Dumas eine Rolle gespielt haben. Eine Entfernung des Schwefeldioxyds, das auf diesem Wege in das Gas gelangt, ist zu erreichen, wenn man es hinter der Schwefelsäure durch glühendes Kupfer leitet, das dabei unter Bildung von Wasser in Schwefelkupfer übergeht. Auch Arsen und Antimon, die als Wasserstoffverbindungen dem Gase beigemengt sein können, werden auf diesem Wege entfernt. Man leitet hinter dem Kupferrohr das Gas durch Aetzkali und Phosphorpentoxyd. Die Verfasser haben nach der Methode von Dumas mit dem so gereinigten Wasserstoff Synthesen von Wasser ausgeführt, indem sie das gebildete Wasser wogen und den Gehalt an Sauerstoff aus der Gewichtsabnahme eines Kupferoxydrohres bestimmten, durch das der Wasserstoff geleitet worden war. Sie erhielten für O = 16 den Werth 1,0085 für Wasserstoff, resp. für H = 1 den Werth O = 15,866. Trotz dieses mit den Bestimmungen von Stas (1,0075), Cooke und Richards (1,0083), Noyes (1,0072) und Lord Rayleigh (1,0069) ziemlich gut übereinstimmenden Werthes glauben die Verfasser doch noch, dafs einmal eine bisher unbekannte Fehlerquelle aufgedeckt werden wird, die für H = 1 für O den Werth 16 ergeben wird. In diesem Glauben werden sie bestärkt durch die unerklärliche Abweichung des von Keiser erhaltenen Werthes 1,0032 von den Werthen der übrigen Forscher. *Bdl.*

A. Leduc. Neues System der Atomgewichte, theilweise begründet auf die directe Bestimmung der Molekulargewichte [1]). — Nach den früheren Ermittelungen des Verfassers ist das Atomgewicht des Sauerstoffs 15,88, und seine Dichte, bezogen auf Luft, ist 1,10503, die des Stickstoffs 0,97203. Da das Molekularvolumen des Kohlenoxyds, bezogen auf Sauerstoff, 1,0001 ist und Kohlenoxyd und Stickstoff die gleiche kritische Temperatur besitzen, so ist wahrscheinlich auch das Molekularvolumen des Stickstoffs 1,0001. Daraus ergiebt sich für Stickstoff das Atomgewicht:

$$15,88 \cdot \frac{0,97203}{1,10503} \cdot 1,0001 = 13,97,$$

während Stas die Zahl 13,94 fand. Das Verhältnifs Ag : NO_3 ist nach übereinstimmenden Angaben 1,7395; daraus ergiebt sich, da NO_3 = 61,61 ist, Ag zu 107,17. Aus den Bestimmungen

[1]) Compt. rend. 116, 383—386.

des elektrochemischen Aequivalents des Knallgases in Bezug auf Silber durch Mascart (1882) folgt das Verhältnifs Silber zu zersetztem Wasser = 1,974 : 0,1647. Hierbei ist aber das specifische Gewicht des Knallgases nicht zu 0,4147 angenommen, wie es Mascart that, sondern zu 0,4142, welchen Werth der Verfasser ermittelt hat. Man erhält hieraus, da $\frac{0,1647}{8,94}$ das Gewicht des Wasserstoffs aus 0,1647 g Wasser ist, das Atomgewicht des Silbers $= \frac{1,974 \cdot 8,94}{0,1647} = 107,15$, in guter Uebereinstimmung mit dem obigen Werthe. Aus Ag = 107,17 und den Bestimmungen von Stas folgt Cl = 35,21, Br = 79,39, J = 125,96. Der Verfasser giebt folgende Tabelle der Atomgewichte, specifischen Gewichte, Molekularvolume und kritischen Temperaturen:

	Atom-gewicht	Dichte bezogen auf Luft beobachtet	Dichte bezogen auf Luft berechnet	Molekular-volumen unter normalen Be-dingungen	Kritische Tempe-ratur
Wasserstoff	Basis = 1	0,06947	0,06958	1,0017	—
Stickstoff	13,97	0,9720	0,9720	1,0001	— 146°
Sauerstoff	15,88	1,1050	1,1049	Basis = 1	— 118°
Chlor	35,21	2,45	2,4500	?	+ 141°
Brom	79,39	—	—	—	—
Jod	125,96	—	—	—	—
Kohlenstoff	11,916	—	—	—	—
Silber	107,17	—	—	—	—
Kohlenoxyd	—	0,9670	0,9670	1,0001	— 141°
Stickstoffdioxyd	—	1,0387	1,0385	0,9999	— 93,5°
Methan	—	0,558	0,5537	?	— 82°
Aethylen	—	0,971	0,9683	0,9973	+ 1°
Kohlendioxyd	—	1,529	1,5195	0,9939	+ 31°
Stickoxyd	—	1,527	1,5245	0,9985 } ?	+ 35°
Chlorwasserstoff	—	{1,278 / 1,247}	1,2597	0,9874 } ?	+ 52°
Cyan	—	1,806	1,8011	0,9974 } ?	+ 124°
Ammoniak	—	0,596	0,5904	0,9907	+ 130°
Alkohol	—	Grenzwerth {1,550	1,5903	—	—
Wasserdampf	—	Grenzwerth 0,620}	0,6220	—	—

Die gefundene Dichte des Chlors ist augenscheinlich, vielleicht wegen der Gegenwart von Chlorwasserstoff, zu klein. Wegen der Lage der kritischen Punkte mufs man schliefsen, dafs entweder

die Dichte des Kohlendioxyds zu grofs oder die des Stickoxyds und Cyans zu klein gefunden sind. *Bdl.*

A. Leduc. Sur les densités de quelques gaz et la composition de l'eau[1]). — Verfasser discutirt die verschiedenen Dichtebestimmungen von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff gegen Luft, besonders das Verhältnifs der letzten beiden zu einander, sowie das Volumverhältnifs derselben im Wasser. Leduc befindet sich hier mit seinen Resultaten in bester Uebereinstimmung mit Morley, indem sich für das Atomgewicht des Sauerstoffs als Mittel verschiedener Versuchsreihen 15,88 ergiebt, ein Werth, der mit dem von Morley gefundenen durchaus übereinstimmt. *Bs.*

A. Leduc. Sur le poids du litre d'air normal et la densité des gaz[2]). — Luft, die auf dem Thurm der neuen Sorbonne aufgenommen war, enthielt in einer Probe 23,156, in einer anderen 23,164 Gewichtsprocent Sauerstoff. Dazu kommt noch eine Correction, so dafs 23,19 Proc. der Gehalt an Sauerstoff ist. Bei zwei Luftproben, die dem Hofe der Sorbonne entnommen waren, betrug der Sauerstoffgehalt 23,14 und 23,20 Proc. Als normale Luft bezeichnet der Verfasser solche, die auf dem Lande, in der Ebene und bei ruhigem Wetter gesammelt wird. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm 1,2932 g. Als Normalgas zur Bestimmung von Gasdichten eignet sich Luft wegen ihrer wechselnden Zusammensetzung nicht. Am besten geeignet ist der Stickstoff, von dem 1 Liter 1,257 g wiegt. *Bdl.*

Lord Rayleigh. Ueber die Dichten der wichtigsten Gase[3]). — Für absolute Dichtebestimmungen von Gasen ist eine genaue Druckmessung von gröfster Wichtigkeit. Zu diesem Behufe construirte Rayleigh ein besonderes Manometer, bei welchem die Quecksilberkuppen auf zwei Spitzen eines Eisenstabes eingestellt werden. Der aus Luft gewonnene Stickstoff erweist sich als etwa $^1/_2$ Proc. schwerer als der aus chemischen Processen erhaltene, was Rayleigh auf eine mögliche Dissociation desselben zurückführen zu können meint. *Bs.*

Alexander Scott. Ueber die Zusammensetzung des Wassers dem Volumen nach[4]). — Bei der Fortsetzung früherer Versuche über die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff benutzte der Verfasser einen Apparat, bei dem zur Dichtung der Hähne syrupartige Phosphorsäure (statt eines verbrennbaren Dichtungsmittels)

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1248—1250. — [2]) Daselbst **117**, 1072—1074. — [3]) Chem. News **67**, 183—185, 198—200, 211—212. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 832—835.

verwendet wurde, und in welchem das Gas zur Messung stets auf dasselbe Volumen gebracht wurde, so dafs nur dessen Druck zu messen war. Die nach der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zurückbleibenden Gase wurden einer vollständigen Analyse unterworfen. Der reinste Wasserstoff wurde aus Palladiumhydrür, der reinste Sauerstoff aus Silberoxyd gewonnen. Sauerstoff aus Kaliumchlorat enthielt stets Spuren von Chlor. Als Resultat von den 47 besten Versuchen ergiebt sich, dafs sich 2,002466 ± 0,000003 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden. In Verbindung mit dem Werth 15,882 für das Verhältnifs der Dichten beider Gase ergiebt sich daraus für das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 15,862. *Br.*

W. Ramsay und Emily Aston. Das Atomgewicht des Bors [1]). — Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde der Glühverlust des krystallisirten Borax ermittelt. Als Mittel aus sieben Versuchen ergab sich die Zahl 10,91, welche die Verfasser indessen nicht für zuverlässig halten, weil der Borax immer gewisse, wenn auch sehr kleine Mengen Wasser durch Verwitterung verliert. Die entscheidenden Bestimmungen wurden angestellt, indem wasserfreier Borax in gewogener Menge mit überschüssiger Salzsäure und Methylalkohol destillirt wurde, bis kein Bor mehr überging. Der Rückstand in der Flasche wurde eingedampft und gewogen und das Atomgewicht des Bors aus dem Verhältnifs von wasserfreiem Borax zu Chlornatrium bestimmt. Bezogen auf Na = 23,05, Cl = 35,45, H = 1,008 und O = 16 ergab sich als Mittelwerth aus fünf Versuchen mit 23 g entwässertem Borax die Zahl 10,966. Zur Destillation diente eine Flasche aus schwer schmelzbarem Glase, die bei der Destillation nur sehr wenig angegriffen wurde. Eine minimale Menge Kieselsäure wurde nach Wägung des Chlornatriums und Auflösung in Wasser abfiltrirt und abgezogen. Das Chlor im Chlornatrium wurde mit Silbernitrat gefällt und als Chlorsilber gewogen. Aus dem Gewichte des Chlorsilbers ergaben sich unter sich übereinstimmende Atomgewichtswerthe, deren Mittel 11,052, aber höher ist als die aus dem Gewichte des Chlornatriums berechnete Zahl 10,966. Letztere Zahl halten die Verfasser für zuverlässiger. *Bdl.*

E. Rimbach. Zum Atomgewichte des Bors [2]). — Methylorange wird durch Borsäure nicht verändert. Darauf beruht die von dem Verfasser benutzte Methode der Atomgewichtsbestimmung des Bors. Gewogene Mengen von lufttrockenem Borax wurden

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 207—217. — [2]) Ber. 26, 164—171.

unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit Salzsäure titrirt. Besondere Versuche ergaben, dafs krystallisirter Borax beim Liegen an der Luft das anhängende Wasser vollständig abgiebt und fast constantes Gewicht annimmt, indem 140 g in mehreren Tagen nur 0,01 bis 0,02 mg Gewichtsverluste erleiden. Dagegen findet bei Aufbewahrung von Borax über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid eine sehr beträchtliche constante Gewichtsabnahme statt. Von der sorgfältig gereinigten Salzsäure wurde der Gehalt durch Wägung des durch überschüssiges Silbernitrat gefällten Chlorsilbers bestimmt. Die Säure wurde in Gefäfsen aus widerstandsfähigem Glase aufbewahrt. Die Titration des Borax erfolgte unter Anwendung einer Gewichtsbürette. In neun Versuchen wurden je 5 bis 15 g Borax mit 50 bis 150 ccm Säure titrirt. Das Atomgewicht des Bors ergab sich zwischen 10,9273 und 10,9646, im Mittel zu 10,945 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,003. Die Zahlen sind bezogen auf O = 16, H = 1,0032, Na = 23,0575, Cl = 35,4529, Ag = 107,9376. *Bdl.*

Theodore William Richards. Neubestimmung des Atomgewichtes von Baryum. Erste Abhandlung. Analyse von Baryumbromid[1]. — Eine Zusammenstellung der älteren Atomgewichtsbestimmungen von Baryum ergab so erhebliche Unterschiede, dafs eine Neubestimmung nothwendig wurde. Nach einer Beschreibung der angewandten Wagen und Gewichte werden Versuche über die Genauigkeit mitgetheilt, mit der sich Verunreinigungen von Calcium und Strontium bei Gegenwart von Baryum nachweisen lassen. Wegen der Unsicherheit über den Endpunkt der Titration von Chloriden mit Silberlösung wurde Brombaryum als Ausgangsmaterial gewählt. Das bei 136° entwässerte Brombaryum verliert beim Glühen bis zum Schmelzen nur sehr geringe Mengen Brom. Das dabei entstandene Baryumoxyd oder Carbonat läfst sich durch Titration mit Bromwasserstoff und Phenolphtaleïn auf das Genaueste bestimmen, so dafs die bei der Entwässerung auftretende geringe Hydrolyse leicht corrigirt werden kann. Es wurden für die Atomgewichtsbestimmungen Präparate verwandt, die nach fünf verschiedenen Methoden dargestellt wurden und immer von Calcium und Strontium frei waren. Nach der ersten Methode wurde aus Baryumnitrat durch Ammoniak und Kohlensäure Carbonat gefällt und dieses durch Bromwasserstoff in Brombaryum verwandelt. Die zweite Methode beruhte auf Zersetzung von Baryumbromat in der Hitze. Bei der dritten wurde aus Baryum-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 3, 441—471; Am. Acad. Proc. 16, 258.

nitrat durch Kalilauge Baryumhydroxyd gefällt, dieses mit Brom behandelt und das Gemisch aus Brombaryum und Baryumbromat geschmolzen, und die Schmelze umkrystallisirt. Bei der vierten Methode wurde nur das durch Einwirkung von Brom auf Baryumhydroxyd erhaltene und vom Bromat filtrirte Bromid gereinigt. Bei der fünften Methode wurde aus Chlorbaryum Baryumchromat gefällt, dieses durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitrat verwandelt, das Nitrat geglüht, das Oxyd durch Krystallisation aus Wasser in Hydroxyd verwandelt und letzteres durch Bromwasserstoff in Bromid übergeführt. Die Analyse erfolgt durch Erhitzung von Brombaryum auf 200 bis 400°, Abwägung einer Probe, Auflösung in Wasser, Bestimmung der Correction für das entstandene Oxyd oder Carbonat durch Titration mit Bromwasserstoff und Zusatz der annähernd entsprechenden, genau gewogenen Menge reinsten, in Salpetersäure gelösten Silbers. Nach heftigem Schütteln wurde der Ueberschufs an Brom oder Silber in der klaren Flüssigkeit durch Titration bestimmt. Zur Controle wurde auch in einzelnen Fällen das entstandene Bromsilber gewogen. Im Mittel aus 19 mit den verschiedenen Präparaten von Brombaryum unter mannigfachen Modificationen der Methode angestellten Versuchen ergab sich aus dem Verhältnifs von Silber zu Brombaryum, bezogen auf Silber = 107,93 und Brom = 79,955, das Atomgewicht des Baryums zu 137,426 mit einer gröfsten Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittel von + 0,030 und — 0,040. Aus dem Verhältnifs von Bromsilber zu Brombaryum ergab sich der Mittelwerth 137,431. Der wahrscheinliche Werth ist also, bezogen auf O = 16, 137,43, bezogen auf O = 15,88, 136,40. *Bdl.*

Charles Lepierre. Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichtes[1]). — Für einen Theil dieser Bestimmungen diente Thallioxyd als Ausgangsmaterial. Zu dessen Darstellung wurde das elektrolytisch gereinigte Thallium in das Sulfat oder Nitrat übergeführt und dieses wurde unterhalb dunkler Rothgluth mit dem 8- bis 10 fachen an reinem Aetzkali geschmolzen. Es bilden sich hexagonale Täfelchen von reinem Thallioxyd, Tl_2O_3, die sich leicht durch Auswaschen mit Wasser und darauf mit Alkohol vollständig von Kalium befreien lassen. Das so dargestellte Oxyd läfst sich leicht trocknen und verliert erst bei heller Rothgluth Sauerstoff. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte nach vier Methoden: 1. Bestimmung des durch Elektrolyse von Thallo-

[1]) Compt. rend. 116, 580—581.

sulfat entstandenen Thalliums; 203,52 bis 203,69. 2. Gewicht des in einer gewogenen Menge Thallioxyd enthaltenen Thalliums durch Ueberführung des Oxydes mittelst schwefliger Säure in Thallosulfat und Elektrolyse dieses Salzes; 203,53 bis 203,73. 3. Gewicht des durch Schmelzen von Thallosalzen mit Aetzkali entstandenen Thallioxydes; 203,44 bis 203,79. 4. Verhältnifs zwischen Thallium und Sauerstoff durch Reduction von Thallioxyd im Wasserstoffstrome; 203,54 bis 203,60. Im Mittel aus 11 der vertrauenswürdigsten Bestimmungen ergab sich die Zahl 203,62 an Stelle der gewöhnlich angenommenen Zahl 203,70. (Es ist nicht angegeben, auf welche Einheit sich das Atomgewicht bezieht. Referent.) *Bdl.*

Edgar F. Smith und Philip Maas. Ueber das Atomgewicht von Molybdän[1]). — Gewogene Mengen von reinstem Natriummolybdat wurden in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas auf 150 bis 200° erhitzt. Es erfolgt die Reaction: $Na_2MoO_4 + 4HCl = 2NaCl + MoO_3.2HCl + H_2O$. Die Verbindung $MoO_3.2HCl$ verflüchtigt sich. Das Chlornatrium wurde gewogen. In zehn Bestimmungen wurde aus dem Verhältnifs $Na_2MoO_4 : NaCl$ der Mittelwerth 96,087 und als gröfster Einzelwerth 96,130, als kleinster 96,031 für das Atomgewicht des Molybdäns erhalten. Die Zahlen beziehen sich auf Na = 23,05, Cl = 35,45, O = 16. In fünf Bestimmungen wurde das Chlornatrium in Chlorsilber übergeführt, woraus sich der Mittelwerth 96,10 ergab. Das Chlornatrium war ganz trocken und rein, namentlich auch von Molybdän vollständig frei. Die Zahl 96,08 ist auf den leeren Raum reducirt. *Bdl.*

Theodore William Richards and Elliot Folger Rogers. On the occlusion of gases by the oxides of metals[2]). — Bei der Atomgewichtsbestimmung des Kupfers[3]) hat der Verfasser eine bedeutende Occlusion von Stickstoff in dem Kupferoxyd, welches aus Nitrat durch Glühen gewonnen war, bemerkt, welche er als Ursache der fehlerhaften Atomgewichtsbestimmungen ansieht. Da er auch vermuthet, andere Oxyde würden dasselbe zeigen, untersucht er sie auf folgende Weise. An einem horizontalen Rohre sind eine grofse und anschliefsend drei kleine kugelige Ausbuchtungen zu sehen. Aus der grofsen steigt unter einem Winkel von circa 120° ein graduirtes, geschlossenes Rohr auf, welches als Eudiometer dient. Aus der letzten, kleinen Ausbuchtung steigt ein offenes Rohr unter dem gleichen Winkel auf. Das Ganze ist

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 280—282. — [2]) Amer. chem. J. 15, 567—578. — [3]) Amer. Acad. Proc. 26, 281.

natürlich aus einem Stück. In die grofse Ausbuchtung wird nun durch das offene Rohr eine gewogene Menge Oxyd gebracht. Dann wird der Apparat mit ausgekochtem Wasser gefüllt und die Luft durch Evacuiren entfernt. Durch Zugiefsen von Säure wird das Oxyd gelöst und das frei gemachte Gas wird durch Neigen des Apparates in den als Eudiometer dienenden Theil getrieben und dort gemessen. Die kleinen Kugeln sind nur Gasfänge. Das Gas wird schliefslich analysirt. Das Resultat ist, dafs die Oxyde von Zink, Nickel, Magnesium, wenn sie durch Glühen der Nitrate erhalten sind, beträchtliche Mengen Sauerstoff und Stickstoff enthalten, dafs man aber die Oxyde des Zinks und Magnesiums, frei von occludirten Gasen, aus den Carbonaten darstellen kann. Die aus den Nitraten durch Glühen dargestellten Oxyde des Cadmiums, Quecksilbers, Bleies und Wismuths enthalten solche Gase nicht. *v. Lb.*

Gustavus Hinrichs. Die Bestimmungen des wirklichen Atomgewichts des Kupfers[1]. — Der Verfasser ist der Ansicht, dafs die von Stas ausgesprochenen Grundsätze für Atomgewichtsbestimmungen verwirrend wirken und dadurch zu Atomgewichten führen, die von ganzen Vielfachen von $^1/_2$ abweichen. Auch die Bestimmungen des Atomgewichts des Kupfers durch Richards hält der Verfasser für falsch. Aus drei Bestimmungen von Richards berechnet er unter der Annahme, dafs das Atomgewicht des Wasserstoffs 1, das des Schwefels 32 und das des Sauerstoffs 16 ist, das Atomgewicht des Kupfers zu 63,5. Die nach vier anderen Methoden in zahlreichen Versuchen gefundenen Werthe hält der Verfasser ohne Angabe von Gründen für falsch. *Bdl.*

G. Hinrichs. Ueber die Atomgewichtsbestimmungen des Bleies durch Stas[2]. — In ähnlicher Weise wie bei den Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs zeigt der Verfasser, dafs auch die Atomgewichtsbestimmungen des Bleies mit einem systematischen Fehler behaftet sein müssen. — Stas hat wechselnde Mengen Blei in Nitrat und in Sulfat verwandelt. Es ergab sich nun, dafs das berechnete Atomgewicht bei zunehmendem Gewicht des angewandten Bleies zunächst sinkt und dann continuirlich steigt. Das Minimum liegt für das Nitrat bei einer Einwage von 105 g, für das Sulfat bei einer Einwage von 155 g. Hätte Stas Einwagen von 15 resp. 25 g genommen, so hätte er das Atomgewicht 207 finden müssen. Dieser Schlufs wird unter der still-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 5, 292—298. — [2] Compt. rend. **116**, 431—433.

schweigenden Voraussetzung gezogen, dafs bei weiterer Verminderung der Einwagen die erhaltenen Atomgewichte in demselben Verhältnifs gestiegen wären, wie zwischen 105 resp. 155 g und 90 g. Keinesfalls dürfe man als wahres Atomgewicht einen Mittelwerth aus den Zahlen annehmen. *Bdl.*

Jul. M. Weeren. Neue Atomgewichtsbestimmung des Mangans[1]). — Elektrolytisch aus einer Sulfatlösung abgeschiedenes Mangansuperoxyd wurde durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt, und dieses wurde durch Glühen im Wasserstoffstrome in Manganoxydul verwandelt. Durch Glühen im Stickstoffstrome wurde der occludirte Wasserstoff entfernt. Das so erhaltene Manganoxydul ist zeisiggrün und nicht hygroskopisch. Gewogene Mengen wurden in Sulfat übergeführt. Aus dem Gewicht des Sulfats ergab sich das Atomgewicht des Mangans zu 54,883. Durch Ueberführung von trockenem, gewogenem Sulfat im Schwefelwasserstoffstrome in Sulfid erhielt der Verfasser das Atomgewicht 54,876. Beide Zahlen sind nicht auf den leeren Raum reducirt. Es ist aus der vorliegenden Quelle nicht zu erkennen, auf welche Einheiten sich die angegebenen Zahlen beziehen. *Bdl.*

Clemens Winkler. Ueber die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle[2]). — Die Beobachtungen, welche Krüfs und Schmidt veranlafst haben, im Nickel und im Kobalt die Gegenwart eines neuen Elementes anzunehmen, führt der Verfasser auf die Verunreinigungen der Lösungen durch die Bestandtheile der Glasgefäfse zurück. Beide Metalle sind als Elemente im heute gültigen Sinne aufzufassen. Zur Atomgewichtsbestimmung von Kobalt und Nickel stellte sich der Verfasser die Metalle durch Elektrolyse von reinen Lösungen auf Platinschalen als Kathoden dar, verwandelte die gewogenen Metallniederschläge in die Chloride und bestimmte deren Chlor gewichtsanalytisch durch Wägung des Chlorsilbers und mafsanalytisch nach Volhard. Die durch Behandlung der Metalle mit Salzsäure dargestellten Lösungen waren eingedampft und zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure auf 150° erwärmt worden. Der Rückstand des Nickelchlorids löste sich klar in Wasser. Die Lösung des Kobaltchlorids dagegen enthielt einen geringen Niederschlag, der abfiltrirt, gelöst und elektrolysirt wurde; der circa 1 Proc. der Einwage betragende Kobaltgehalt des Niederschlages wurde von der Einwage in Abzug gebracht. Als Atomgewicht

---

[1]) Ref.: Chem. Centr. 64, II, 470 nach Inauguraldissert. Halle 1890. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 10—26.

des Nickels ergab sich aus der gewichtsanalytischen Bestimmung im Mittel die Zahl 58,9033, aus der maſsanalytischen 58,9104; für Kobalt sind die Zahlen 59,6834 und 59,6613; die abgerundeten Werthe sind für Nickel 58,90, für Kobalt 59,67. *Bdl.*

Clemens Winkler. Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt[1]. — Bei der Atomgewichtsbestimmung des Kobalts, über die oben berichtet worden ist, war es nicht ausgeschlossen, daſs sich beim Erhitzen des Kobaltchlorids nicht nur so viel basisches Salz bildete, als dem abgeschiedenen Hydroxyd entsprach, sondern daſs sich auch basisches Salz bildete, welches in der Chloridlösung löslich war. Es wurde deshalb noch eine unabhängige Atomgewichtsbestimmung des Kobalts ausgeführt, indem der elektrolytisch auf Platin niedergeschlagene und gewogene Kobaltniederschlag mit einer Lösung von Silbersulfat behandelt und das durch das Kobalt reducirte Silber gewogen wurde. Eine minimale in dem ausgewogenen Silber eingeschlossene Menge Kobalt, circa $^1/_{10}$ Proc., wurde gewogen und von dem Gewicht des Kobalts und des Silbers in Abzug gebracht. Aus dem Verhältniſs Silber zu Kobalt ergab sich das Atomgewicht des Kobalts in zwei Bestimmungen zu 59,6164 und 59,6356, bezogen auf Ag = 107,66. *Bdl.*

A. Joly und E. Leidié. Atomgewicht des Palladiums[2]. — Durch Elektrolyse von Kaliumpalladiumchlorür, $PdCl_2 . 2 KCl$, erhielten die Verfasser für das Atomgewicht des Palladiums die Zahl 105,438, bezogen auf H = 1, O = 15,96. Bestimmungen, die auf der Reduction des Salzes im Wasserstoffstrome beruhten, ergaben die Zahl 105,665, die etwas zu hoch sein kann, weil vielleicht etwas Chlorkalium von dem Palladium so fest eingeschlossen wurde, daſs es durch Auswaschen nicht entfernt werden konnte. Beide Zahlen sehen die Verfasser nur als vorläufige an. *Bdl.*

A. Wolkowicz. Ozon im Sinne des periodischen Systems[3]. — Der Verfasser glaubt, daſs Ozon dem Schwefeldioxyd, Selendioxyd und Tellurdioxyd analog constituirt sei und sieht in dieser Reihe eine regelmäſsige Aenderung der Eigenschaften mit dem Atomgewicht. Kaliumtetroxyd, K_2O_4, hält der Verfasser für ein Salz des Ozons. *Bdl.*

Ugo Alvisi. Ueber die Beziehungen zwischen den Perioden von Lothar Meyer und den Perioden von Mendelejeff[4]. —

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 462—464. — [2]) Compt. rend. 116, 146—148. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 264—265. — [4]) Gazz. chim. ital. 23, I, 509—517; Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 137—143.

Der Verfasser discutirt die Beziehungen, welche in den einzelnen Perioden zwischen der Werthigkeit der Elemente, resp. den Aequivalentgewichten ihrer sauerstoffreichsten Verbindungen und zwischen den specifischen Gewichten der freien Elemente bestehen. *Bdl.*

G. C. Schmidt. Das periodische System[1]). — Durch die Analogie mit den an homologen Reihen und polymeren Modificationen organischer Verbindungen gemachten Beobachtungen über die Atomvolume, die Schmelzpunkte und die Wärmeausdehnungscoëfficienten wird es wahrscheinlich, dafs die Aenderung dieser Eigenschaften bei den Elementen als eine Function des Molekulargewichtes der Elemente im festen Zustande anzusehen ist. Die Schmelzpunkte steigen in homologen Reihen organischer Verbindungen und bei deren Polymerisationsproducten mit dem Molekulargewicht. Die Atomvolume der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente fallen, wenn die Molekulargewichte steigen. Bei polymeren Körpern ist der Ausdehnungscoëfficient für Wärme um so geringer, je höher das Molekulargewicht ist; da gröfsere Moleküle einander stärker anziehen als kleinere, so wird bei jenen durch Erwärmung die Entfernung zwischen ihnen weniger stark vermindert, die Ausdehnung also wird geringer. Nur diese drei Eigenschaften, Schmelzpunkte, Atomvolume, Wärmeausdehnung sind bisher mit Sicherheit als periodische Functionen der Atomgewichte erkannt worden. Da sie selbst von dem Molekulargewichte abhängen, kann man ganz allgemein die Molekulargröfsen der Elemente im festen Zustande als periodische Function ihrer Atomgewichte ansprechen. *Bdl.*

R. M. Deeley. Eine neue periodische Tafel der Elemente[2]). — Statt, wie es Lothar Meyer gethan hat, die Atomvolume als periodische Function der Atomgewichte der Elemente zu zeichnen, entwirft der Verfasser Curven, in denen die Atomgewichte Ordinaten und die „Volumatome" Abscissen sind. Die „Volumatome" sind die Quotienten des Atomgewichts in das specifische Gewicht, also nichts anderes als die reciproken Werthe der Atomvolume. Auch Volumwärmen = specifisches Gewicht × specifische Wärme und Atomwärme = Volumwärme durch Volumatome führt der Verfasser ein und glaubt auf diese Spielereien eine neue Anordnung der Elemente basiren zu dürfen. *Bdl.*

Ugo Alvisi. Ueber die Vertheilung der specifischen Gewichte der einfachen Körper im periodischen System der chemischen

---

[1]) Monatsh. Chem. 14, 8—23. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 852—867.

Elemente [1]). — Die Summe der specifischen Gewichte der ersten drei Elemente der zweiten kleinen Periode (Na + Mg + Al) ist gleich der Summe der specifischen Gewichte der letzten drei Elemente derselben Gruppe (P + S + Cl). Diese Regelmäfsigkeit fällt vollständig in den grofsen Perioden weg. Wenn aber die specifischen Gewichte passender Elemente der achten Gruppe der Perioden auf jeder Seite zugefügt werden, wird wieder eine annähernde Gleichheit der Summen der specifischen Gewichte hergestellt (K + Ca + Sc + Fe + Co = Ni + As + Se + Br; Rb + Sr + Y + Ru + Rh = Sb + Te + J + Pd). Auf derartige Zahlengruppirungen glaubt der Verfasser eine zweckmäfsige Anordnung der Elemente basiren zu können. *Bdl.*

Flawian Flawitzky. Die Principien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussagungen derselben [2]). — Nach den vom Verfasser schon früher entwickelten Anschauungen wird die Zusammensetzung aller Verbindungen eines Elementes, einschliefslich der Molekularverbindungen, aus den Formen der höchsten salzbildenden Oxyde abgeleitet, welche die Werthigkeit der Elemente und ihre Gruppe im periodischen System durch Zahlen bestimmen. Die Wasserstoffverbindungen eines Elementes leiten sich aus der höchsten „Orthoform" $R^n(OH)_n$ durch Ersatz von vier Hydroxylgruppen durch H und Entziehung von Wasser ab; so wird z. B. H_2S abgeleitet von $S(OH)_6$ als Tetrahydrorthoform, $SH_4(OH)_2 = SH_2 + 2H_2O$. Aus dieser Theorie, die der Verfasser als neue Theorie der chemischen Formen bezeichnet und von der er glaubt, dafs sie zu einem neuen Entwickelungsstadium der Lehre von der Werthigkeit der Elemente führt, hat der Verfasser früher mehrere Schlüsse über die Existenz von Hydraten abgeleitet. So ergab sich z. B. aus der Formel der Salzsäure, $ClH_4(OH)_3 = ClH + 3H_2O$, dafs die Salzsäure ein Trihydrat bilden müsse. Dieses Trihydrat ist von Pickering nachgewiesen worden. Auch die von Otto und Drews beschriebenen Hydrate, $2MgBr_2 . PbBr_2 + 16H_2O$ und $2MgJ_2 . PbJ_2 + 16H_2O$, entsprechen den Forderungen der Theorie. *Bdl.*

Stöchiometrie der Gase. Kritischer Zustand.

J. J. van Laar. Neu-Berechnung einiger vielfach gebrauchter Constanten [3]). — Die Berechnungen ergeben für die Beschleunigung

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 518—523; Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I. 191—196. — [2]) Ber. 26, 1534—1538. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 439—445.

der Gravitation g bei 45° Breite 980,56 cm pro Secunde; für die Atmosphäre bei 0° und 45° Breite 1033,3 g pro Quadratcentimeter, für den Ausdehnungscoëfficienten der Gase $a = 0,00366$, für das Arbeitsäquivalent der kleinen Calorie bei 45° Breite $A = 42570$ g-cm oder 41,75 Megalergs, für die Gasconstante R 85000 g-cm, für $\frac{R}{A} = 2,00$, für das Volumen eines Gramm-Moleküls eines Gases 22500 ccm, für die Gröfsen a' und b' der van der Waals'schen Gleichung des Wasserdampfes bei 0° 0,001197 und 0,00149, für das Atomgewicht des Sauerstoffs 15,881. *Bdl.*

Von W. Kistjakowsky wurde ein „neues System der absoluten Einheiten“ [1]) vorgeschlagen, welches von dem Fehler der üblichen Dimensionsgleichungen für elektrische und magnetische Gröfsen — die Potenzen der Masse zu enthalten — frei sein soll, ohne dabei auf die von Ostwald vorgeschlagenen besonderen Grundeinheiten für jede einzelne Energieart gestützt zu sein. Die von ihm neu aufgestellten Dimensionen enthalten allerdings nur die Mafse der Zeit, des Raumes, der Masse und der Energie, beruhen aber, ebenso wie die zu ersetzenden, auf Ableitungen aus Gleichungen zwischen Gröfsen verschiedener Dimension, in denen der Proportionalitätsfactor gleich Eins (und seine Dimension gleich der einer reinen Zahl) angesetzt wird. Die Temperatur wird auf diese Weise zum Quadrat einer Geschwindigkeit und die specifische Wärme bei constantem Volum erhält die Dimension der Masse. *St.*

A. Reychler. Sur la prétendue diffusibilité de certains gaz à travers une membrane de caoutchouc [2]). — Die bekannte Thatsache, dafs Campher im Stande ist, eine grofse Menge von Schwefligsäuregas zu absorbiren, wurde vom Verfasser nach der quantitativen Seite hin untersucht, und die Versuche wurden dann einerseits auf den dem Campher sich analog verhaltenden Kautschuk, andererseits auf Kohlensäure ausgedehnt. Der zu untersuchende Körper wurde in einem Kölbchen abgewogen, mit dem Gase bis zu einem bestimmten Grade gesättigt, die Gewichtszunahme bestimmt, und dann mit Hülfe eines Manometers einerseits der Partialdruck des vom Körper absorbirten Gases (in einer von ihm ganz freien Atmosphäre), andererseits die für das Gas noch vorhandene Absorptionsfähigkeit (in einer von dem Gase gebildeten Atmosphäre) gemessen. Es zeigte sich, dafs die Ab-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, Phys. Abth. I, 81—90. — [2]) Bull. soc. chim. 9, 404—409.

sorptionsfähigkeit des Camphers und Kautschuks für Schwefeldioxyd eine sehr grofse ist, und annähernd dieselbe Gesetzmäfsigkeit aufweist, wie sie für die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten durch das Henry'sche Gesetz bestimmt wird. Für Kohlensäure ist die Absorptionsfähigkeit geringer. Die Versuche erklären in ungezwungener Weise einen von Pictet gemachten Versuch: eine mit schwefliger Säure und Kohlensäure gefüllte, oben durch eine Kautschukplatte verschlossene, unten in Quecksilber eintauchende Röhre zeigt mit der Zeit ein Ansteigen des Quecksilbers, welches allmählich fast das ganze Gas verdrängt. Die Erscheinung rührt daher, dafs Kautschuk auf der einen Seite sich mit Schwefeldioxyd und Kohlensäure sättigt, und diese Gase dann auf der anderen Seite an die Luft abgiebt, während seine Absorptionsfähigkeit für Luft sehr gering ist, und demnach Luft von aufsen nur äufserst langsam in die Röhre hinein diffundirt. Aehnliche Versuche, wie die vom Verfasser angestellten, und auch eine analoge Erklärungsweise der Erscheinungen finden sich schon, wie Verfasser betont, in Bezug auf andere Gase, in der Literatur verzeichnet. *Br.*

W. G. Mixter. On the deportment of charcoal with the halogens, nitrogen, sulphur and oxygen [1]. — Zuckerkohle und Lampenschwarz nehmen beim Erhitzen im Chlorstrome bis zu 27 Proc. Chlor auf, die sie auch bei mehrstündigem Erhitzen im Vacuum nicht wieder abgeben. Gaskohle, Graphit, Diamant thun das nicht. Brom und Jod wurden von Zuckerkohle und Holzkohle auch aufgenommen, aber in geringerer Menge, und im Vacuum wurde das Jod bis auf Spuren, das Brom bis auf 0,26 Proc. abgegeben. Chloroform, Benzol, Alkohol und Aether vermochten der Kohle kein Chlor zu entziehen, wässeriges Ammoniak nahm nur spurenweise Chlor auf. Dadurch, dafs die Kohle beim Erhitzen mit Aluminium kein Aluminiumchlorid überdestilliren läfst, erachtet der Verfasser als bewiesen, dafs das Chlor nicht durch Oberflächenanziehung festgehalten wird, zumal das Chlor ja auch im Vacuum nicht abgegeben wird und dasselbe gegen andere Gase gar keine Reactionsfähigkeit zeigt. Deshalb wird angenommen, dafs das Chlor in den in der Kohle enthaltenen Kohlenwasserstoffen enthalten ist, zumal wasserstofffreier Kohlenstoff kein Chlor aufnimmt. Gewöhnliche Kohle nimmt keinen Stickstoff auf, wohl aber Lampenrufs, Zuckerkohle und Blutkohle. Schwefel nimmt reine Kohle nicht, wasserstoffhaltige bis zu

[1] Sill. Am. J. [3] 45. 363—379.

46,60 Proc. auf. — Die Versuche über die Verbrennbarkeit der Kohle in absolut trockenem Sauerstoff verliefen insofern resultatlos, als die Kohle immer etwas Wasserstoff enthielt, durch den Wasser gebildet wurde. Die reichliche Bildung von Kohlenoxyd veranlaſste dann die Explosionen von Kohlenoxydknallgas. *v. Lb.*

A. v. Dobeneck. Adsorptionsvermögen und Hygroskopicität der Bodenconstituenten[1]. — Adsorption wird die Verdichtung der Gase auf festen Körpern genannt, mit Ausnahme der des Wasserdampfes, für welche der Name Hygroskopicität bleibt. Die Reihenfolge in der Adsorptionskraft gegenüber Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak ist aufsteigend Quarz, Kalkstein, Kaolin, Humus, Eisenoxydhydrat. Bei Gemischen ist die Adsorption rein additiv. Zwischen 0 und 30° fällt sie mit steigender Temperatur. Da die Adsorption eine Oberflächenerscheinung ist, so ist sie natürlich um so gröſser, je feiner das Korn des Bodens ist. Wenn der Boden regenfeucht ist, kommt natürlich die Absorption der Gase im Wasser hinzu. *v. Lb.*

F. Richarz. Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase[2]. — Aus den Erfahrungen lassen sich unter möglichst einfachen Annahmen gewisse Schlüsse auf die Energie zwischen den Atomen eines Moleküls ziehen. So kann man sich den Zusammenhalt der Atome auch in den Molekülen solcher Stoffe kinetisch vorstellen, die bei steigender Temperatur keine Dissociation erleiden, sondern umgekehrt bei höherer Temperatur beständiger sind, als bei niedriger. Es wird ferner mathematisch gezeigt, daſs die Annahme, daſs die Anziehung zwischen den Atomen eines zweiatomigen Gasmoleküls irgend einer Potenz ihrer Entfernung proportional ist, zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt. Ferner wird die Boltzmann'sche kinetische Theorie mehratomiger Gase kritisch erörtert. Die Bedingungen der Stabilität der Moleküle werden besprochen, und der Virialsatz wird aus der Boltzmann'schen Theorie abgeleitet. Bei stabilen Gasen muſs die auf die Volumeinheit bezogene Dissociationswärme gegen den Druck sehr groſs sein. Auch dieser aus der kinetischen Theorie gezogene Schluſs wird von der Erfahrung bestätigt. *Bdl.*

L. Boltzmann. Ueber die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle[3]. — Boltzmann weist darauf hin, daſs eine von Cornelius in seiner Abhandlung

---

[1] Biederm. Centr. **22**, 226—228. — [2] Ann. Phys. [N. F.] **48**, 467—492. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **11**, 751—752.

(Zeitschr. physik. Chem. 11, 403) abgeleitete Formel bereits von Kundt und Warburg, von Clausius und Anderen abgeleitet worden ist, also einen Anspruch auf Neuheit nicht mehr machen kann. Er schliefst daran einige allgemeine Bemerkungen über die specifischen Wärmen einatomiger und zweiatomiger Gase. *R.*

J. W. Capstick. Ueber das Verhältnifs der specifischen Wärmen bei den Paraffinen und deren Monohalogenderivaten [1]. — Nach der Kundt'schen Staubfigurenmethode bestimmte Capstick für die folgenden Gase die Verhältnisse k der specifischen Wärmen:

Methan	1.313	Aethan	1.182	Propan	1.130
Methylchlorid	1.279	Aethylchlorid	1.187	Norm.Propylchlorid	1.126
Methylbromid	1.274	Aethylbromid	1.188	Isopropylchlorid	1.127
Methyljodid	1.286			Isopropylbromid	1.131

Er bemerkt hierzu, dafs die entsprechenden Bromide, Chloride und Jodide stets nahezu dieselben Verhältnisse der specifischen Wärmen besitzen, d. h. dafs bei ihnen die Drehungsenergie der Moleküle im gleichen Verhältnisse zur Gesammtenergie steht. Die analogen Moleküle scheinen also in der Bauart ähnlich zu sein.

Auch die Werthe für Aethan und Propan liegen dicht bei denen ihrer Derivate. Ihre Moleküle dürften denen der Chloride etc. deshalb ebenfalls analog construirt sein. Das Methanmolekül jedoch weicht von der Bauart seiner Derivate anscheinend ab, weil sein k-Werth wesentlich von den anderen verschieden ist. *R.*

A. Battelli. Der Zustand der Materie im kritischen Punkte [2]. — Zur Erklärung der Thatsache, dafs bei geeigneten Druck- und Temperaturverhältnissen die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, sind bisher mehrere Hypothesen aufgestellt worden. Ramsay (1880) und Jamin (1883) nehmen an, dafs nicht ein vollständiger Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand stattfindet, sondern dafs die Dichte der Flüssigkeit sich so vermindert, dafs sie in dem specifisch schwereren Dampfe so zu sagen schwimmt. Cailletet und Collardeau nehmen gröfsere Dichte für die Flüssigkeit an, eine vollständige Mischbarkeit bedingt jedoch die Homogenität der Materie. Battelli gelangt auf Grund eigener Versuche zu der Anschauung, dafs die Flüssigkeitsmolekeln im kritischen Zustande die Cohäsionskraft verlieren, so dafs sie sich trennen und (neben den kleineren Dampfmolekeln) den ganzen Raum erfüllen. Die Verwandlung in Dampfmolekeln schreitet daneben mit der Tempe-

[1] Chem. News 68, [illegible]. — [2] Ann. chim. phys. [illegible] 29, [illegible]—432.

ratur fort. Der Punkt, wo der Meniscus verschwindet, soll übrigens nach **Battelli** nicht mit der kritischen Temperatur zusammenfallen, sondern höher liegen, und zwar um so mehr, je weniger Substanz im Versuchsröhrchen vorhanden ist. Die Nebelbildung tritt dagegen schon unterhalb des kritischen Punktes ein. *R.*

J. J. **van Laar**. Bestimmung des kritischen Volumens[1]. — In Beziehung auf das von **Mathias** und **Cailletet** experimentell gefundene „Gesetz der geraden Linie" zeigt der Verfasser folgendes dadurch, dafs er die Function

$$tg\,\alpha = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right) - \frac{1}{v_k}}{T_1 - T}$$

discutirt, in der α den Winkel bedeutet, welchen die Abscissenaxe mit einer Sehne zwischen irgend einem Punkte der Curve der mittleren Dichten und dem Punkte der kritischen Dichte bildet, v_1 und v_2 die Volumina von Flüssigkeit und Dampf, v_k das kritische Volumen, T_1 die kritische Temperatur, T die Temperatur des Curvenpunktes: Sowohl bei niederen Temperaturen, wie bei der kritischen, ist der Ort der mittleren Dichten eine der T-Axe nahezu parallele Linie, jedoch kann die mittlere Dichte, wie bei Wasser, bei niederen Temperaturen beträchtlich geringer, als in der Nähe des kritischen Punktes sein. Also ist das Gesetz nur mit Sicherheit in der Nähe der kritischen Temperatur anwendbar. *v. Lb.*

J. J. **van Laar**. Das Verhalten der thermischen und calorischen Gröfsen bei der kritischen Temperatur[2]. — Der rein mathematische Inhalt der Abhandlung läfst eine gekürzte Darstellung nicht zu. Ihr Zweck ist, Aufklärung zu verschaffen über das Verhalten von specifischer Wärme, Verdampfungswärme u. s. w. bei der kritischen Temperatur, d. h. die hierin herrschende Unklarheit zu beseitigen. *v. Lb.*

J. P. **Kuenen**. Messungen über die Oberfläche von **van der Waals** für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl[3]. — Die Arbeit ist unternommen, um die **van der Waals**'sche Molekulartheorie von Gemengen zu prüfen. Eine Hauptschwierigkeit der Messungen bildet die sehr langsame Mischung der Componenten, doch wird dieselbe dadurch beschleunigt, dafs ein mit in das Glasrohr eingeschmolzenes eisernes Rührstäbchen von aufsen durch einen Elektromagneten in Bewegung gesetzt wird. Die theoretisch zu

---

[1] Zeitschr. physik. Chem., 11, 661—664. — [2] Daselbst, S. 721—736. — [3] Daselbst, S. 38—48.

fordernden Verhältnisse finden sich gut bestätigt; von besonderem Interesse ist ferner die Beobachtung der sogenannten retrograden Condensation, die Möglichkeit, dafs eine bei Vermehrung des Druckes auftretende flüssige Phase bei weiterer Drucksteigerung wieder verschwindet. *Bs.*

G. Zambiasi. On the critical point and some phenomena which accompany it[1]). — Die Arbeit enthält drei Reihen von Versuchen: Verwendung des Sauerstoffrohrs von Cailletet und Collardeau für Aethyläther, Erzeugung des Phänomens von Cagniard de Latour in Röhren, die verschiedene Mengen Aether enthielten, endlich Untersuchung desselben Phänomens in verschiedenen Röhren im gleichen Heizbade. Es ergab sich, dafs die Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet, für denselben Körper nicht constant ist, vielmehr abhängt von der Menge des Körpers in einem bestimmten Volumen. Die Temperatur steigt, wenn das Verhältnifs des ursprünglichen Volumens der eingeschlossenen Flüssigkeit zum Dampfraume abnimmt. In demselben Rohre wurde das Wiedererscheinen des Meniscus stets bei derselben Temperatur beobachtet, wie das Verschwinden. *C.*

G. Zambiasi. The critical point, and the phenomenon of the disappearence of the meniscus when a liquid is heated under constant volume[2]). — Wenn d und d' die Dichten, v und v' die Volume von Flüssigkeit und Dampf sind für die Masse m eines Körpers, der in verschlossenem Gefäfse bei constantem Volumen erhitzt wird, so müssen bei allen Temperaturen die Gleichungen erfüllt sein, $vd + v'd' = m$ und $v + v' = V$. Wir haben dann:

$$\frac{v}{v'} = \frac{m - Vd'}{Vd - m}.$$

Der Verfasser discutirt diesen Ausdruck und zeigt, dafs der Meniscus beim kritischen Punkte verschwindet, wenn V das Gesammtvolumen der angewendeten Masse ist. Wird eine bestimmte Masse eines Körpers in einem Raume erwärmt, der etwas kleiner ist als sein kritisches Volumen, so bildet sich zuerst ein Zustand, bei welchem der Meniscus verschwindet, dann tritt Gleichheit des Druckes mit dem kritischen Druck bei der kritischen Temperatur ein, endlich vollkommen gasförmiger Zustand. Zwischen dem Moment, bei welchem der Meniscus verschwindet, und demjenigen, bei welchem die kritische Temperatur erreicht ist, ist der Körper in einem Zustande, der weder dem eines Gases entspricht,

[1]) Phil. Mag. [5] 36, 230—231. — [2]) Daselbst, S. 231—232.

noch dem von Dampf und Gas neben einander. Er mufs vielmehr als eine Lösung von Dampf in Gas oder Gas in Dampf aufgefafst werden. Ist aber das constante Volumen, in welchem die Masse eingeschlossen ist, gleich dem kritischen Volumen, so fällt das Verschwinden des Meniscus mit der kritischen Temperatur zusammen. Um also sicher zu sein, dafs ein Körper auf den kritischen Zustand gebracht ist, ist es erforderlich, dafs aufser dem Verschwinden des Meniscus noch ein zweites für den kritischen Zustand charakteristisches Kennzeichen vorhanden ist. *C.*

Michael Altschul. Ueber die kritischen Gröfsen einiger organischen Verbindungen [1]. — Für die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Verbindungen wurden der kritische Druck und die kritische Temperatur direct bestimmt und das kritische Volumen φ und die Gröfsen a und b der Gleichung von van der Waals daraus berechnet:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	φ	a	b
Pentan	187,1	33,3	0,01958	0,03829	0,00653
Hexan	234,5	30,0	0,02449	0,05395	0,00816
Oktan	296,4	25.2	0,03324	0,08351	0,01108
Dekan	330,4	21,3	0,04264	0.11624	0,01421
Benzol	290,5	50.1	0,01596	0.03827	0,00532
Toluol	320.6	41,6	0,02051	0,05244	0,00684
Aethylbenzol	346.4	38,1	0.02354	0,06339	0,00785
o-Xylol	358.3	36,9	0,02487	0,06852	0.00829
p-Xylol	344.4	35,0	0.02572	0,06945	0,00857
m-Xylol	345,6	35,8	0,02517	0.06795	0,00839
Propylbenzol	365,6	32,3	0,02912	0,08212	0,00971
Isopropylbenzol	362,7	32,2	0,02904	0,081472	0,00968
Mesitylen	367,7	33,2	0,02836	0,08012	0,00945
Pseudokumol	381,2	33.2	0,02901	0,08396	0,00967
Isobutylbenzol	377,1	31.1	0,03098	0.08947	0,01033
Cymol	378,6	28,6	0,03400	0.09921	0,01133

Die Werthe von b steigen bei den Grenzkohlenwasserstoffen für die Zunahme von $1\,CH_2$ angenähert um stets den gleichen Betrag 0,00155. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Steigerung für $1\,CH_2$ verschieden grofs. Zwischen p-Xylol und Toluol ist der Unterschied von b gröfser als zwischen m-Xylol und Toluol

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11. 577—597.

und hierbei gröfser als zwischen o-Xylol und Toluol. Die Berechnung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes aus den Abweichungen von den Gasgesetzen ergiebt für o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Cymol, Isopropylbenzol und Toluol gute Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werthen. Weniger gut ist die Uebereinstimmung mit den nach der Formel von Thorpe und Rücker berechneten Werthen. Bei aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen nehmen die kritischen Temperaturen mit der Zunahme um 1 CH_2 zu, die kritischen Drucke ab. Das Verhältnifs der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Druck ist bei den Grenzkohlenwasserstoffen der Molekularrefraction bei unendlich grofser Wellenlänge proportional; der Proportionalitätsfactor bei den aromatischen Verbindungen ist sehr beträchtlich gröfser als bei den aliphatischen. Der Quotient der absoluten kritischen Temperatur durch den kritischen Druck ist bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen eine additive, bei den aromatischen eine constitutive Function. Die Regel von Pawlewski, dafs die Differenz zwischen kritischer Temperatur und Siedepunkt in homologen Reihen constant ist, gilt nur in grober Annäherung. *Bdl.*

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

G. Bakker. Bemerkungen über den Molekulardruck[1]). — Der Molekulardruck ist die gegenseitige Anziehung der Moleküle einer Flüssigkeit oder eines Gases. Die Differenz zwischen dieser Anziehung und dem aus der kinetischen Wärmebewegung folgenden Abstofsungsbestreben äufsert sich als der gewöhnliche Druck des betreffenden Systems. Ausgehend von diesem Gesichtspunkte discutirt Bakker die Zustandsgleichung der gasförmigen und flüssigen Systeme. Eine Wiedergabe der mathematischen Entwickelungen ist in Kürze nicht möglich. *R.*

A. Bartoli und E. Stracciati. Die specifische Wärme des Wassers[2]). — Durch eine sehr umfangreiche und sorgfältig durchgeführte Versuchsreihe wurden die specifischen Wärmen des Wassers zwischen 0 und 31° möglichst genau ermittelt. Gewogene Mengen von Platin, Kupfer, Zinn, Silber und Blei wurden durch den Dampf siedenden Wassers bei bekanntem Barometerdruck auf eine genau zu bestimmende Temperatur erwärmt und dann schnell in Wasser

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 280—286. — [2]) Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 542—545.

gebracht, dessen Temperaturerhöhung auf das Genaueste bestimmt wurde. Aus den bekannten specifischen Wärmen der Metalle ergab sich die specifische Wärme des Wassers. Nach einer zweiten Methode wurde Wasser von 0° mit dem im Calorimeter befindlichen Wasser gemischt und daraus die specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Nach einer dritten Methode wurde das im Calorimeter befindliche Wasser mit wärmerem Wasser gemischt. Ein Minimum der specifischen Wärme des Wassers liegt bei 20°. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe mitgetheilt.

Temperatur	Spec. Wärme	Temperatur	Spec. Wärme	Temperatur	Spec. Wärme	Temperatur	Spec. Wärme
0°	1,00664	8°	1,00233	16°	0,99983	24°	0,99983
1	1,00601	9	1,00190	17	0,99968	25	1,00005
2	1,00543	10	1,00149	18	0,99959	26	1,00031
3	1,00489	11	1,00111	19	0,99951	27	1,00064
4	1,00435	12	1,00078	20	0,99947	28	1,00098
5	1,00383	13	1,00048	21	0,99950	29	1,00143
6	1,00331	14	1,00023	22	0,99955	30	1,00187
7	1,00283	15	1,00000	23	0,99964	31	1,00241

Bdl.

A. Bartoli und E. Stracciati. Reduction der specifischen Wärmen des Wassers zwischen 0 und 31° auf das Wasserstoffthermometer[1]. — Die Werthe, die in der obigen Tabelle mitgetheilt sind, beziehen sich auf das Stickstoffthermometer. Die Verff. haben die Zahlen auf das Wasserstoffthermometer umgerechnet und geben Formeln, die die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur und die Wärmemengen genau ausdrücken, die zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0° auf eine zwischen 0 und 31° gelegene Temperatur erforderlich sind. *Bdl.*

A. Bartoli und E. Stracciati. Ueber die specifische Wärme des überschmolzenen Wassers[2]. — Ihre aus Beobachtungen zwischen 0 und 31° abgeleitete empirische Formel für die specifische Wärme des Wassers benutzen die Verff., um durch Extrapolation die specifischen Wärmen des überschmolzenen Wassers zu berechnen. Die Resultate stimmen mit den von Martinetti (1891) experimentell erhaltenen gut überein. *Bdl.*

---

[1] Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 1038. — [2] Daselbst, S. 1037—1038.

A. Bartoli und E. Stracciati. Neue Methode zur Messung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten und des Absorptionsvermögens fester Körper für die Sonnenstrahlung[1]. — Man bestimmt in zwei gleichen Pyrheliometern, von denen das eine Wasser, das andere die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, die Temperaturerhöhungen durch Sonnenstrahlung, und berechnet daraus und aus der bekannten specifischen Wärme des Wassers die specifische Wärme der anderen Flüssigkeit. Die zwischen 14 und 20° auf diesem Wege erhaltenen Werthe für Amylhydrür 0,5709, Aethylalkohol 0,6356, Olivenöl 0,5225, Glycerin vom specifischen Gewicht 1,26, 0,6852 und Quecksilber 0,0340 stimmen mit den von Regnault direct bestimmten Werthen gut überein. — Füllt man beide Pyrheliometer mit Wasser und überzieht die Vorderfläche des einen mit einem absorbirenden festen Stoff, so kann man auf analogem Wege dessen Absorptionsvermögen bestimmen. *Bdl.*

G. Jäger. Zur Theorie der Wärmeleitung der Flüssigkeiten[2]. — Ausgehend von dem Problem der Uebertragung kinetischer Energie von einer Fläche auf eine andere durch eine zwischen beiden hin- und herfliegende Kugel behandelt Jäger die Wärmeübertragung zwischen zwei ungleich warmen Schichten einer Flüssigkeit auf der Grundlage der Anschauungen der kinetischen Theorie. Die Rechnungen können nicht in Kürze wiedergegeben werden. Es sei nur hervorgehoben, dafs sich aus denselben die Nothwendigkeit eines Zusammenhanges zwischen innerer Reibung und Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten ergiebt, die von Grätz[3] in Abrede gestellt worden war. Zwei Beziehungen, die Jäger zwischen Wärmeleitungsfähigkeit und innerer Reibung einerseits und der specifischen Wärme resp. der Verdampfungswärme andererseits aufstellt, werden durch die bisher vorliegenden Beobachtungen wenigstens qualitativ bestätigt. Die Zahlen, welche Jäger auf Grund seiner Betrachtungen für die Molekulardurchmesser des Wassers ($\delta = 50 . 10^{-9}$ cm) und des Aethers ($\delta = 68 . 10^{-9}$ cm) berechnet, stimmen gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen Zahlen. Jäger führt dies als Stütze für die Berechtigung seiner Anschauungsweise an. *R.*

A. Ghira. Ueber das Molekularvolumen einiger Borverbindungen[4]. — Das Verfahren von Kopp, die Molekularvolumina flüssiger Substanzen bei ihren Siedepunkten mit einander zu vergleichen,

[1] Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17. 1037. — [2] Wien. Akad. Ber. 102, IIa, 483—495. — [3] Ann. Phys. 25, 356. — [4] Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 358—361; Gazz. chim. ital. 23. II. 8—12.

hält Ghira im Anschlufs an Horstmann nicht für so geeignet, allgemeine Regelmäfsigkeiten aufzufinden, als wenn man sämmtliche Zahlen auf die gleiche Temperatur (0°) bezieht. Ghira hat die specifischen Gewichte einer Anzahl von Borderivaten bei 0° bestimmt und daraus deren Molekularvolumina berechnet, die in folgender Tabelle unter „Molekularvolumen beobachtet" wiedergegeben sind:

Substanz	Molekulargewicht	Dichte bei 0°	Molekularvolumen beobachtet	Molekularvolumen berechnet
Borchlorid	117,5	1,43386	81,94	—
Borbromid	251	2,64985	94,72	—
Triäthylborsäureester .	146	0,88633	164,72	163,22
Triisobutylborsäureester	230	0,86437	266,09	264,00
Triisoamylborsäureester	272	0,87112	312,24	311,94
Triisoallylborsäureester	182	0,94209	193,19	191,96

Die Dichten sind auf die des Wassers bei 4° C. bezogen. Die Regel, dafs das Molekularvolumen sich additiv aus der Summe der Atomvolumina berechnet, ist nicht immer streng gültig, vielmehr machen sich constitutive Einflüsse deutlich bei derselben geltend. So ist die Differenz zwischen den Volumina von BCl_3 und BBr_3 12,78, in dem analogen Falle des PCl_3 und PBr_3 beträgt sie dagegen 7,45, obgleich hier derselbe Werth zu erwarten wäre. Ghira schlägt nun ein so zu sagen genetisches Verfahren für die Berechnung der Molekularvolumina vor. Es entstehen nämlich 2 Mol. der erwähnten Borsäureester durch den Zusammentritt von 1 Mol. Borsäureanhydrid und 6 Mol. Alkohol unter Freiwerden von 3 Mol. Wasser. Ghira berechnet die Molekularvolumina der Ester unter der Voraussetzung, dafs bei der Reaction die Summe der Molekularvolumina aller reagirenden Bestandtheile constant bleibt. Für die Molekularvolumina der Componenten setzt er folgende Zahlen ein:

Wasser	18	(nach Horstmann)
Borsäureanhydrid . .	37,84	(nach Charleton Williams)
Aethylalkohol	57,1	(nach Lossen u. Zander)
Isobutylalkohol . . .	90,69	(nach Lossen u. Zander)
Isoamylalkohol . . .	106,69	(nach Kopp u. Lossen)
Allylalkohol	66,68	(nach Thorpe).

So wäre z. B. für den Triäthylborsäureester die Gleichung anzusetzen: $2.B(C_2H_5O)_3 = B_2O_3 + 6C_2H_5OH - 3H_2O$, und die

Molekularvolumina: $2 . x = 37{,}84 + 6 . 57{,}1 - 3 . 18$ und daraus $x = 163{,}22$. In analoger Weise ergeben sich auch die anderen, in der obigen Tabelle unter „Molekularvolumen berechnet" verzeichneten Zahlenwerthe. Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, eine recht befriedigende. (Dafs diese Berechnungsweise der Molekularvolumina nun aber für alle Fälle brauchbare Resultate liefert, dürfte nicht wahrscheinlich sein, da die meisten Umsetzungen unter erheblicher Volumenänderung verlaufen. Beim BCl_3 findet Ghira denn auch 84 statt 81,94, beim BBr_3 80 statt 94,72.) *R.*

L. C. de Coppet[1]). Ueber ein von Despretz benutztes Verfahren zur Bestimmung der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser und über das Dichtemaximum einiger wässeriger Lösungen. — Die Ermittelung des Dichtemaximums gründet sich auf eine Erscheinung, die schon früher besonders von Despretz beim Abkühlen von erwärmten Wassermengen beobachtet wurde. Während der allmählichen Abkühlung verläuft die Temperaturabnahme eines eingesenkten Thermometers zunächst regelmäfsig. Wird aber die Temperatur des Dichtemaximums erreicht, so stellen sich Schwankungen und Störungen im Verlaufe der Abkühlung ein, die nachdem wieder einem regelmäfsigen Gange weichen. Nach Ansicht von de Coppet rühren diese Störungen davon her, dafs in der Nähe des Dichtemaximums Schichten von *verschiedener* Temperatur und *gleichem* specifischem Gewichte sich im Gleichgewichte halten können und so das bis dahin regelmäfsige Ab- und Zuströmen des Wassers stören. Eine Nachwirkung des Thermometers und ähnliche Factoren dürften wohl nicht der Grund der eigenartigen Erscheinung sein, wie dies von Exner und Karsten behauptet worden ist. Das Dichtemaximum liegt für Lösungen im Allgemeinen bei tieferer Temperatur, als beim reinen Wasser (3,99°). Despretz hat ein Gesetz dafür empirisch aufgestellt, das zum Blagden'schen Gesetze in gewisser Analogie steht. Er fand, dafs die Depression des Dichtemaximums proportional ist der in 100 Theilen Wasser gelösten Menge einer nämlichen Substanz, und dafs, ähnlich wie beim Blagden'schen Gesetze, auch hier die Erweiterung gilt, dafs chemisch ähnliche Substanzen den gleichen Proportionalitätsfactor haben, dafs also deren *molekulare* Erniedrigung die gleiche ist. Die annähernde Gültigkeit dieser Beziehung weist de Coppet an einer Reihe von Versuchszahlen nach. Die Alkohole folgen dem Gesetz indessen nicht, es findet

[1]) Bull. soc. vaud. 29, 1—38; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 1021.

bei ihren wässerigen Lösungen sogar eine Erhöhung der Temperatur der Maximaldichte statt. Vermuthlich steht dies mit der bei Vermischung mit Wasser zu beobachtenden Volumcontraction im Zusammenhange. *R.*

T. E. Thorpe. Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten[1]). — Bei einer früheren Untersuchung[2]) hatte Thorpe die sogenannte Dilatometermethode zu möglichster Vollkommenheit ausgearbeitet, weil dieselbe trotz ihrer unverkennbaren Mängel doch immerhin noch die zuverlässigsten Resultate für die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten liefert. Dabei war die Versuchsanordnung aber so complicirt und mühsam geworden, dafs an eine Verwendung in der gewöhnlichen Laboratoriumspraxis nicht mehr zu denken war. In der vorliegenden Abhandlung theilt er nun die Erfolge seiner Bemühungen mit, eine einfache und dabei doch genügend genaue Methode durch geeignete Modification der vorigen aufzufinden. Ein wesentlicher Kunstgriff hierbei besteht darin, dafs die herausragenden Capillaren des Thermometers und des Dilatometers durch Einschaltung eines weiteren Gefäfses verkürzt wurden. Es war ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit oder der Länge des Gradwerthes so zu erreichen, dafs schon auf einer kurzen Strecke die Einstellungen bei 0° und bei 100° abgelesen werden konnten. Die Correctionen für die herausragenden Faden, die viel Rechnung erfordern und das Resultat obendrein ungenau machen, werden so vermieden. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Thorpe giebt sehr eingehende Vorschriften über Gröfse und Dimensionen des Dilatometers, das Verfahren beim Füllen, die Anordnung der Temperaturbäder, die Ablesungen und die Berechnungsweisen. *R.*

T. E. Thorpe und Lionel M. Jones. Die thermische Ausdehnung und das specifische Volumen einiger Paraffine und Paraffinderivate[3]). — Nach der Methode, welche in der vorstehend referirten Arbeit angegeben wurde, haben Thorpe und Jones die thermischen und die Volumconstanten von einer Reihe möglichst reiner Stoffe aus der Paraffinreihe untersucht. Die schliefslichen Resultate aus den sehr ausgedehnten Reihen von Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle niedergelegt:

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 262—273. — [2]) Phil. Trans. 37, 141 (1880). — [3]) Chem. Soc. J. 63, 273—292.

	Siede-punkt °C.	Dichte bei 0°	Dichte beim Siede-punkt	Specifisches Volumen beob.	berechnet nach Kopp	Lossen
Pentan	36,3	0,64750	0,61200	117,6	121,0	117,2
Isopentan	30,4	0,63872	0,60857	118,3	121,0	117,2
Isohexan	62,0	0,67660	0,61744	139,3	143,0	139,8
Amylen	36,4	0,68499	0,64759	108,1	110,0	109,7
Isopren	35,8	0,69120	0,65450	103,9	99,0	102,3
Trimethylcarbinol	82,2	0,80716	0,71940	102,8	106,8	102,0
Dimethyläthylcarbinol	101,3	0,82690	0,72480	121,4	128,8	123,4
Inactiver Amylalkohol	131,4	0,82536	0,71362	122,3	128,8	123,4
Activer Amylalkohol	128,7	0,83302	0,72111	122,0	128,8	123,4
Methyläthylketon	80,6	0,82961	0,74422	96,7	100,2	95,1
Methylpropylketon	101,7	0,82585	0,72568	118,5	122,2	117,2
Diäthylketon	102,1	0,83350	0,73060	117,7	122,2	117,2
Propionsäureanhydrid	168,6	1,03360	0,84310	154,2	153,2	150,3
Methylsulfid	37,5	0,87022	0,82567	75,1	77,6	75,8
Isobutylenbromid	149,6	1,76750	1,51470	142,6	144,2	142,8

Wie man sieht, weichen mit Ausnahme des Falles der Propionsäure die nach der Kopp'schen Regel berechneten specifischen Volumina stark von den beobachteten Werthen ab. Eine von Lossen aufgestellte Formel dagegen ergiebt fast durchweg befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Die aus Kopp's Versuchen abgeleitete und mit seiner Formel in Einklang stehende Zahl 109,9 für Essigsäureanhydrid ist weit gröfser als der Werth, den Lossen dafür berechnet. Setzt man aber in der Lossen'schen Formel für die Gruppe COOH die Zahl 10,74 ein, die bei den Oxalestern zutreffend ist, so erhält man auch hier gute Uebereinstimmung:

	beobachtet	berechnet
Essigsäureanhydrid	109,9	108,4
Propionsäureanhydrid	154,2	154,4

Den Beschlufs der Abhandlung bildet eine Berechnung der „Steren" nach der Schröder'schen Theorie des specifischen Volumens. Dabei ergeben sich die nämlichen Werthe, die auch Schröder annimmt, und bei der Ableitung der specifischen Volumina aus diesen Steren nach der Schröder'schen Regel bestätigt sich die Gültigkeit der letzteren durchaus. *R.*

R. Luther. Ueber eine Ableitung des Mendelejeff'schen Ausdehnungsgesetzes[1]). — Aus den von Ramsay und Young[2]) für Flüssigkeiten aufgestellten beiden Gleichungen: $V = V_{p=0} - \gamma P$ und $P = CT - B$, wo C und B Constanten sind, leitet Luther mit Hülfe eines Kreisprocesses, dessen Einzelheiten nicht in Kürze wiederzugeben sind, das Mendelejeff'sche Ausdehnungsgesetz ab: $f(t) = \frac{1}{1 - kt}$. *R.*

J. J. van Laar. Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe[3]). — Rein theoretische Erörterungen zur van der Waals'schen Theorie, welche zeigen sollen, dafs die Zustandsgleichung mit der van der Waals'schen Temperaturfunction mit genügender Genauigkeit zur Berechnung der Dampfspannungen, z. B. des Wasserdampfes, geeignet ist. *Bs.*

H. Landolt. Ueber die Dampftensionen der Fettsäuren[4]). — Da frühere Versuche Landolt's, die Dampfdrucke der Fettsäuren betreffend, erhebliche Abweichungen gegen eine Arbeit von G. C. Schmidt zeigten, so stellte Verf. eine Anzahl neuer Versuche ebenfalls nach der statischen Methode an, jedoch unter Vermeidung eines Fehlers, welcher die Resultate früher zu grofs ausfallen liefs. Die neuen Beobachtungen zeigen meist eine nahe Uebereinstimmung mit den von Schmidt erhaltenen Resultaten, doch spricht sich Landolt selbst am Schlusse der Arbeit gegen die statische Methode der Dampfspannungsmessungen aus und räumt den dynamischen Methoden entschieden den Vorzug ein. *Bs.*

W. Ramsay und J. Shields. Der Siedepunkt des Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und der Schmelzpunkt des festen Stickoxyduls[5]). — Das flüssige Stickoxydul ist ein sehr empfehlenswerthes Mittel, um niedere Temperaturen zu erzeugen und längere Zeit constant zu erhalten. Vor allem hat es vor der flüssigen Kohlensäure oder dem Kohlensäureäthergemisch den Vorzug, dafs es vollkommen durchsichtig ist und sich in einem ausgepumpten Gefäfs sehr lange hält. Der Siedepunkt ist von Faraday und später von Wills bestimmt. Letzterer giebt dafür — 92°, für den Schmelzpunkt — 99°. Ramsay und Shields fanden, dafs diese Zahlen sowie die von Faraday bestimmten Siedepunkte bei höheren Drucken eine Beziehung nicht erfüllen, die sie für die absoluten Temperaturen und die Dampfdrucke von je zwei

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 524—525. — [2]) Daselbst **1**, 433. — [3]) Daselbst **11**, 433—435. — [4]) Daselbst, S. 633—644. — [5]) Chem. Soc. J. **67**, 833—837.

beliebigen Flüssigkeiten aufgestellt haben, und die sich bisher in allen anderen Fällen sehr gut bewährt hat. Sie hielten deshalb eine Neubestimmung der Constanten des Stickoxyduls für erforderlich. Die Angaben der früheren Autoren sind fehlerhaft, weil dieselben sich zur Temperaturmessung eines Alkoholthermometers bedienten, das dem Umstande nicht Rechnung trug, dafs der Ausdehnungscoëfficient des Alkohols mit sinkender Temperatur gröfser wird. Ramsay und Shields benutzten ein Wasserstoffthermometer mit constantem Volumen und verwendeten besondere Sorgfalt darauf, den Fehler zu eliminiren, der dadurch in die Messung gebracht wird, dafs das herausragende Capillarrohr sich auf einer anderen Temperatur befindet, als das Thermometergefäfs. Der Siedepunkt des Stickoxyduls ergab sich im Mittel von drei Bestimmungen zu —89,5°. Zu beachten ist, dafs die Ablesung bei lebhaftem Aufwallen des Stickoxyduls gemacht werden mufs, weil sonst leicht Siedeverzüge eintreten, und die Temperatur daher zu hoch gefunden wird. Der Schmelzpunkt des festen Stickoxyduls war —102,3°, ebenfalls im Mittel mehrerer Bestimmungen. *R.*

James Walker. The Boiling Points of Homologous Compounds. Part. I. Simple and Mixed Ethers[1]. — Der Verfasser findet, dafs die Siedepunkte einiger homologer Reihen dargestellt werden können durch die Formel: $T = a.M^b$, worin T der Siedepunkt in absoluter Temperatur ist, M das Molekulargewicht und a und b Constante sind, welche für jede Reihe einen bestimmten Werth haben. Er wendet diese Formel auf die Aether an, welche von Dobriner (Ann. 243, 1) und Pinette (Ann. 243, 33) dargestellt worden sind. Die Differenz zwischen den berechneten und beobachteten Werthen ist in der Regel kleiner als 1°. Folgende Regel ergiebt sich aus der Formel: Der Logarithmus des Verhältnisses der absoluten Siedepunkte irgend zweier Glieder homologer Reihen, dividirt durch den Logarithmus des Verhältnisses ihrer Molekulargewichte, ist constant. *C.*

Sidney Young and G. L. Thomas. The Vapour Pressures, Molecular Volumes and Critical Constants of Ten of the Lower Ethers[2]. — Die Untersuchung hat den Zweck, die Theorie der correspondirenden Zustände von van der Waals zu prüfen. Die Ester wurden durch Behandlung mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat von ungebundener Säure befreit, dann mit Wasser gewaschen und zuerst mit wasserfreiem Kalium-

[1]) Chem. News 67, 286. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 1191—1262.

carbonat, darauf mit Phosphorsäureanhydrid entwässert; P_2O_5 entfernt aufser dem Wasser auch die letzten Spuren ungebundenen Alkohols. Von den durch mehrfache Destillation getrennten homologen Estern wurden dann die Siedepunkte bei Atmosphärendruck bestimmt, die Dampfdrucke bis zur kritischen Temperatur und die Molekularvolume für die gasförmige und die flüssige Verbindung von 0° bis zur kritischen Temperatur. Die Versuchsergebnisse finden sich in sehr ausführlichen Tabellen zusammengestellt. Sie führen zu den folgenden Schlüssen: Bei gleichen reducirten — d. h. durch die kritischen Werthe dividirten — Drucken sind die Siedetemperaturen nahezu gleich, sie zeigen aber doch kleine bestimmte Abweichungen. So sind beim reducirten Druck 0,001474 Unterschiede bis 5 Proc. vorhanden. Die reducirten Volume der Flüssigkeiten bei gleichen reducirten Drucken sind sehr nahe gleich. Ebenso ergiebt sich für die Volume der gesättigten Dämpfe eine gute Uebereinstimmung innerhalb der (etwas gröfseren) Versuchsfehler, wenn man sie bei entsprechenden Drucken untersucht; bei gleichen reducirten Temperaturen zeigen sich aber merkliche Abweichungen. *C.*

K. Tsuruta. Note on the Heat of Vaporization of Liquid Hydrochloric Acid[1]. — Ausgehend von den Beobachtungen Ansdell's über die Verdichtung des Chlorwasserstoffs berechnet Tsuruta mit Hülfe der Clausius'schen Formel die Verdampfungswärme. Dieselbe zeigt einen eigenthümlichen Verlauf mit zunehmender Temperatur. Von 4 bis 14° findet sich eine Zunahme, dann eine allmähliche Abnahme, welche oberhalb 45° plötzlich sehr schnell wird, um beim kritischen Punkte 51,25°, wie nothwendig, den Werth Null für die Verdampfungswärme zu ergeben. Verfasser fordert zu neuen Versuchen auf, um zu entscheiden, ob dieser eigenartige Verlauf der Verdampfungswärme thatsächlich vorhanden ist, oder ob Fehler in den Ansdell'schen Daten vorliegen. *Bs.*

Hans Jahn. Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen[2]. — Zur Prüfung einer einige Zeit vorher von E. Obach aufgestellten Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Dielektricitätsconstante unternimmt Jahn die Bestimmung einiger Verdampfungswärmen. Die in einem Eiscalorimeter befindlichen Substanzen werden in ein Vacuum hinüber destillirt, eine Methode, die nur für leichtflüchtige Substanzen anwendbar ist. Untersucht werden: Methylalkohol, Aethyl-

[1] Phil. Mag. 35, 435–438. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 11, 787–793.

alkohol, Aethylformiat, Propylformiat, Methylacetat, Aethylacetat, Pentan, Hexan, Hexylen, Benzol (fest), Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid. Die Obach'sche Gesetzmäfsigkeit findet sich bewährt, doch scheint dem Verfasser wegen der geringen Anzahl untersuchter Substanzen die Discussion derselben noch verfrüht. *Bs.*

R. D. Phookan. Ueber die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären [1] (II. Abtheil.). — Der Verfasser hatte früher gefunden (Zeitschr. anorg. Chem. **2**, 7), dafs, während bei der Verdampfung von Körpern in Gasatmosphären die Verdampfungsgeschwindigkeit abhängig ist vom specifischen Gewicht der Gasatmosphäre, diese Abhängigkeit bei Anwendung von Dampfatmosphären verschwindet. Die Versuche wurden diesmal in einem abgeänderten Apparat wiederholt, und zwar wurde das von dem vergasenden Körper verdrängte Volum des Dampfes, in dessen Atmosphäre die Vergasung geschah, direct gemessen, während früher die von dem Dampf verdrängte Luft zur Messung gelangte. Als vergasende Substanz wurde n-Propylalkohol benutzt; als Dampfatmosphären dienten: Methylalkohol-, Aether-, Chloroform- und Perchlormethandampf; als Gasatmosphären: Wasserstoff, Luft und Kohlensäure. Die Resultate stimmen mit den früher erhaltenen vollkommen überein. *Br.*

N. Kasterin. Bestimmung der Capillaritätsconstante und des Randwinkels aus den Dimensionen liegender Tropfen [2]. — Anstatt in die Grundgleichung der Capillaritätstheorie vereinfachende Annäherungsformeln einzuführen, unterwarf der Verfasser eine gröfsere Zahl von Bestimmungsstücken der Messung. Es gelang ihm dieses durch photographische Aufnahmen frisch gebildeter Tropfen oder Blasen. Die vergleichbaren Zahlen stimmen mit den Angaben anderer Forscher gut überein. Es wurden untersucht:

	Capillaritäts-constante	Randwinkel
Quecksilber auf Glas	a^2 = 3,235 qmm	i = 44°
Quecksilber auf Stahl	3,13 „	39°
Wasser an Glas	7,26 „	sehr nahe = 0
Aether an Glas	2,37 „	
Benzol an Glas	3,135 „	

St.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 69—74. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, Phys. Abth. I, 203—218; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 18, 1028.

W. Ramsay und J. Shields. Ueber die Molekulargewichte der Flüssigkeiten[1]). — Ramsay und Shields stellen eine Beziehung auf, nach welcher meistens — d. h. in allen normalen Fällen — die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit eine lineare Function der von dem kritischen Punkte abwärts gerechneten Temperatur ist. Die Formel der Beziehung: $\gamma \, . \, Ms = k\tau$, wo γ die Oberflächenspannung, Ms die Molekularoberfläche, d. h. die von einem Gramm-Molekül eingenommene Oberfläche, τ die vom kritischen Punkte abwärts gezählte Temperatur, und k eine Constante ist, steht in vollständiger Analogie zu der Formel $P \, . \, Mv = RT$ des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes. Die Molekularoberfläche Ms kann auch als Function des Molekularvolumens dargestellt werden: $Ms = (Mv)^{2/3}$ und die Formel wird dann: $(Mv)^{2/3} \, . \, \gamma = k\tau$. Es ist hierbei die Annahme gemacht, dafs die Vertheilung der Moleküle im Inneren der Flüssigkeit dieselbe ist, wie an der Oberfläche. Bei niederen Temperaturen trifft dies auch zweifellos zu, nicht aber bei höheren, in der Nähe des kritischen Punktes. Man weifs, dafs das Molekularvolumen, und mithin die Molekularoberfläche, in der Nähe des kritischen Punktes sich rasch vermehrt, und dafs die Oberflächentension, sowie auch die Oberflächenenergie sich weniger schnell vermindert, als der Näherung an die kritische Temperatur entspricht. Die Arbeit, welche nöthig ist, eine Oberfläche zu vergröfsern, wird also weniger vermindert durch eine bestimmte Temperaturzunahme bei hohen als bei niedrigen Temperaturen. Eine Folge hiervon ist, dafs in der Nähe des kritischen Punktes die Function von Ramsay und Shields nicht mehr linear bleibt, und dafs das (verlängerte) lineare Stück derselben die Abscissenaxe nicht im Punkte der kritischen Temperatur, sondern bei einer etwa um 6° tiefer liegenden schneidet. Die Formel mufs daher die Gestalt erhalten: $\gamma \, . \, (Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$, wo d ein für jede Substanz verschiedenes, aber stets etwa 6° betragendes Temperaturintervall darstellt. An drei verschiedenen Substanzen (Aethyloxyd, Methylformiat und Aethylacetat) weisen Ramsay und Shields nach, dafs die Beziehung innerhalb sehr weiter Temperaturintervalle (circa 250°) in befriedigender Weise erfüllt wird. Die Constante k ist eine universelle, d. h. von der Substanz nahezu unabhängige Constante. Aus den folgenden Werthen:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 433—475.

Aethyloxyd	2,1716
Methylformiat	2,0419
Aethylacetat	2,2256
Tetrachlorkohlenstoff	2,1082
Benzol	2,1043
Chlorbenzol	2,0770
Mittelwerth	2,1209

haben Ramsay und Shields den Mittelwerth 2,121 berechnet. Eötvös hat eine ähnliche Gleichung für die Abhängigkeit der Capillarität von der Temperatur aufgestellt: $\gamma v^{2/3} = 0{,}227\,(T - T_1)$, wo T die kritische, T_1 die Versuchstemperatur bedeutet. Ramsay und Shields weisen indessen an einigen numerischen Beispielen nach, dafs die Vordersätze, auf denen Eötvös seine Schlüsse aufbaut, nur in ganz roher Annäherung zutreffend sind, wenn auch die Endformel in vielen Fällen stimmt. In einer ganzen Reihe von Fällen zeigen sich nun recht erhebliche Abweichungen von der Formel, besonders für die Alkohole, Ketone und Säuren. Ramsay und Shields führen diese auf Aenderungen der normalen Gröfse des Molekulargewichtes zurück, und unter der Voraussetzung, dafs die Constante selbst hier auch den Werth 2,121 behält, benutzen sie die Formel umgekehrt zur Bestimmung des anomalen Molekulargewichtes, indem ja sein mufs: $\sqrt[3]{x^2} = \frac{2{,}121}{K}$, wo x der „Associationsgrad" der Moleküle ist, und K die thatsächlich gefundene Constante. Sie finden so für die Temperaturgrade t (nach Celsius):

Essigsäure				Methylalkohol				Aethylalkohol			
t	K	x	Mx	t	K	x	Mx	t	K	x	Mx
20	0,8815	3,73	223,9	−90	0,868	3,82	122,2	−90	0,949	3,34	153,6
100	1,058	2,84	170,3	+20	0,932	3,43	109,8	+20	1,070	2,79	128,3
150	1,198	2,36	140,3	150	1,236	2,25	72,0	150	1,569	1,57	72,2

Aus diesen Zahlen schliefsen sie, dafs die Molekülanlagerung bis etwa auf das vierfache Molekulargewicht geht. Als Flüssigkeiten von normalem Molekulargefüge erwiesen sich fast alle untersuchten Kohlenwasserstoffe und die meisten von deren Substitutionsproducten; anomale, d. h. associirte Moleküle bilden vor allem die Alkohole, die Fettsäuren, ferner Aceton (Paraldehyd nicht!), Propionnitril, Nitroäthan u. s. w., bei welchen Substanzen das Vorhandensein des Associationsbestrebens fast durchweg auch

schon auf anderen Wegen erwiesen war. Sehr starke Association zeigt besonders auch das Wasser; die folgende Tabelle giebt einige der für den Associationsgrad x gefundenen Zahlen:

t	x	t	x	t	x
0° — 10°	3,81	40° — 50°	3,13	80° — 90°	2,79
10° — 20°	3,68	50° — 60°	3,00	90° — 100°	2,66
20° — 30°	3,44	60° — 70°	2,96	110° — 120°	2,47
30° — 40°	3,18	70° — 80°	2,83	130° — 140°	2,32

Bei 0° und darunter sind die Moleküle also fast durchweg zu je 4 aggregirt, mit steigender Temperatur nimmt der Associationsgrad ab; die Anlagerung erfolgt demnach unter Abgabe von Wärme. Eine weiter als bis zu 4 Mol. gehende Association wurde übrigens in keinem Falle beobachtet. Wie oben bereits erwähnt wurde, verliert die lineare Gleichung in der Nähe der kritischen Temperatur ihre Gültigkeit. Durch Einführen eines Exponentialfactors ist es Ramsay und Shields gelungen, eine auch für dieses Intervall noch brauchbare Formel aufzustellen. Dieselbe lautet: $\gamma (Mv)^{2/3} = k\tau - kd\,(1 - 10^{-\lambda\tau})$. Für grofse τ-Werthe, d. h. in einiger Entfernung von der kritischen Temperatur, geht dieselbe nahezu in die oben erwähnte einfachere Formel über. Die sehr eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung zur Messung der Capillarconstanten γ bei wechselnden Temperaturen kann auszugsweise nicht wiedergegeben werden. Hervorgehoben sei nur, dafs Ramsay und Shields sich der Steighöhenmethode bedienten, und dafs nach ihrer Angabe dabei äufserste Sorgfalt darauf verwendet werden mufs, dafs die Flüssigkeitsoberfläche im Steigrohre nicht mit Luft, sondern nur mit dem eigenen Dampfe in Berührung kommt. Von welchem durchgreifenden Einflufs dieser Umstand ist, geht am besten wohl aus folgendem Versuche hervor. Ein Barometerrohr zeigte wie gewöhnlich einen convexen Quecksilbermeniscus. Bei mehrfachem Auspumpen und Auskochen wurde derselbe jedoch jedesmal flacher und schliefslich nahm er sogar concave Gestalt an, als nahezu alle Gase aus dem Vacuum entfernt waren. Weil Schiff bei seinen Messungen diesem Umstande keine Aufmerksamkeit geschenkt hatte, halten sie seine bisher als mustergültig angesehenen Beobachtungen nicht für einwandsfrei. Wie leicht ersichtlich, kann bei den nicht associirenden Substanzen, wo die Gleichung unbeschränkt gilt, daraus auch umgekehrt die kritische Temperatur berechnet werden. Ramsay

und Shields haben dies für eine Anzahl von Körpern ausgeführt und haben überall, wo directe experimentelle Bestimmungen vorlagen, eine sehr gute Uebereinstimmung mit den letzteren erhalten.

W. J. Sollas. Ueber das Gesetz von Gladstone und Dale als optische Sonde[1]). — Es besteht nach diesem Gesetze eine Beziehung zwischen Dichte, Brechungsvermögen und Refractionsäquivalent. Indem Sollas nun die Annahme macht, dafs letzteres für alle Richtungen eines anisotropen Krystalls constant sei, kommt er zu dem Schlusse, dafs die Verschiedenheit des Brechungsvermögens in den einzelnen Richtungen mit einer Verschiedenheit der Dichte des Krystalls verknüpft sein mufs. Das Natriumnitrat würde so im Sinne der einen Axe die Dichte 2,693, im Sinne der anderen die Dichte 1,474 besitzen müssen. Mittelst dieser beiden Zahlen ergeben sich auch zwei verschiedene Atomvolumina, deren Summe mit dem experimentell bestimmten Atomvolumen übereinstimmt, was übrigens nicht weiter wunderbar erscheint, wenn man berücksichtigt, dafs die durchschnittliche Dichte schon implicite im Refractionsäquivalent zum Ausdruck gekommen ist. *R.*

R. Nasini. Eine Beziehung zwischen dem kritischen Coëfficienten und der Formel $\frac{n-1}{d}$[2]). — Von Guye ist eine interessante theoretische Entwickelung gegeben, welche eine Beziehung zwischen dem kritischen Coëfficienten (d. h. dem Quotienten aus der absoluten kritischen Temperatur und dem kritischen Druck) und der Molekularrefraction für unendlich lange Wellen herstellt. Weil nämlich beide Gröfsen dem Raume proportional sind, den die Molekülkerne wirklich einnehmen, so ist auch eine Proportionalität zwischen ihnen beiden selbst zu erwarten. Guye fand in der That, dafs, wenn man die Molekularrefractionswerthe für unendlich lange Wellen nach der $\frac{n^2-1}{n^2-2}\frac{M}{d}$ Formel mit Hülfe der Cauchy'schen Reihe berechnet, dieselben zu den direct beobachteten kritischen Coëfficienten in dem constanten Verhältnifs 1,8:1 stehen. Nasini führte im Anschlufs hieran analoge Berechnungen durch, indem er die Formel $\frac{n-1}{d}M$ für die Molekularrefraction zu Grunde legte. Die Proportionalität mit dem kritischen Coëfficienten war auch hier annähernd erfüllt. Die Verhältnifszahlen

[1]) Ref.: Zeitschr. physik. Chem. 11, 706; nach Dublin R. Soc. Proc. 8, I, 157—166. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 127—136; Gazz. chim. ital. 23, II. 576—587.

waren natürlich andere; sie schwankten zwischen 3,31 und 2,63 (im Mittel 2,79). Weil die Molekularrefraction nun additiv aus den Atomrefractionen zusammengesetzt ist, so stand eine analoge Beziehung auch für die kritischen Coëfficienten zu erwarten. Nasini berechnete nach dem Vorgange von Guye ebenfalls eine Tabelle der kritischen Atomcoëfficienten:

	Atom-refraction	Kritische Atomcoëfficienten nach der n-Formel	nach der n^2-Formel
Kohlenstoff	4,88	1,74	1,35
Wasserstoff	1,29	0,46	0,57
Alkoholsauerstoff	3,71	0,97	0,87
Aldehydsauerstoff	2,29	1,17	1,27
Chlor	9,53	3,42	3,27
Zuschlag für eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen	2,00	0,72	0,88

Die aus diesen Factoren berechneten kritischen Coëfficienten stimmen mit den experimentell beobachteten Werthen annähernd überein. Eine etwas bessere Uebereinstimmung erhält man allerdings in den von Nasini berechneten Beispielen bei Benutzung der n^2-Formel, als wenn man mit Nasini die n-Formel zu Grunde legt, doch könnte bei der Unsicherheit der benutzten Zahlen dies immerhin noch auf Zufall beruhen. *R.*

J. F. Eijkman. Untersuchungen über das Brechungsvermögen[1]. — Weil die Gröfse des Brechungsvermögens oft sehr werthvolle Aufschlüsse über den Bau des Moleküls geben kann, bestimmte Eijkman die Refractionsäquivalente einer grofsen Anzahl von Kohlenwasserstoffen und deren Sauerstoffderivaten. Die daraus berechneten Refractionsäquivalente für die einzelnen Gruppen variirten je nach der Art der Verknüpfung mit anderen Gruppen. Bezüglich der hierbei festgestellten interessanten Beziehungen sei auf die sehr ausgedehnte Originalabhandlung verwiesen. *R.*

G. Carrara. Influenza degli alogeni sul valore ottico dei doppi legami[2]. — Verfasser untersucht den Einflufs des Halogens auf Doppelbindungen mit Hülfe der Refractionsbestimmung unter

[1]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas 12, 157—197. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 1—8; Accad. dei Lincei Rend. 2, I, 353—358.

Anwendung sowohl der n-, als auch der n^2-Formel. Die Resultate des Verfassers scheinen darauf hinzudeuten, dafs man mit Hülfe der Molekularrefraction wohl die Stellung eines Halogenatoms in einer ungesättigten Verbindung ermitteln kann. *Bs.*

J. H. Gladstone. Einige neue Bestimmungen der Molekularrefraction und Dispersion [1]). — Die Molekularrefraction des Nickeltetracarbonyls, $Ni(CO)_4$, und des Eisenpentacarbonyls, $Fe(CO)_5$, sind gröfser, als sich aus den bisher für die Metalle und die CO-Gruppe angenommenen Refractionswerthen ergiebt. Wahrscheinlich liegt das an der besonderen Gruppirung der CO-Gruppen. Es ergiebt sich in diesen Verbindungen für die Refraction und Dispersion ($\gamma - \alpha$) einer CO-Gruppe der Werth 11,9 resp. 1,3. Die Atomrefraction des Indiums ist 13,7, die des Galliums 11,6. Beim Schwefel ist die Atomrefraction im festen, flüssigen, gasförmigen, gelösten und chemisch gebundenen Zustande identisch und war für die Linie *C* 16; auch die Dispersion ist in allen Zuständen identisch. Die Refraction des flüssigen Sauerstoffs 3,182 ist wenig verschieden von der des gasförmigen 3,0316 oder des chemisch gebundenen. Für den Stickstoff ergeben sich aus dem flüssigen Stickoxydul andere Refractions- und Dispersionswerthe als aus dem Ammoniak. Die Molekularrefraction des flüssigen Aethylens ist 17,41, der berechnete Werth ist 17,40. *Bdl.*

P. Frankland und J. Mac Gregor. Die normalen Butyl-, Heptyl- und Octylester der activen Glycerinsäure [2]). — Bei einer früheren Untersuchung über die optischen Drehungsvermögen der Fettsäureester der activen Glycerinsäure hatten sich Zweifel ergeben, ob das eigenthümliche Verhalten des normalen Butylesters in der Sache selbst begründet war, oder ob es nur auf Unreinheit des Präparates zurückgeführt werden mufste. Eine Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war daher zunächst die möglichst einwandsfreie Darstellung des normalen Butylesters. Zu diesem Zwecke wurde Kahlbaum'scher Butylalkohol mehrfach destillirt, und mit diesem gereinigten Präparate wurde eine Portion reiner Glycerinsäure bei 160° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Das erhaltene Product wurde mehrfach fractionirt, bis das Drehungsvermögen durch die Destillation keine Aenderung mehr erfuhr. Der Siedepunkt des so dargestellten Esters betrug 138,5° bei 16 mm Druck. Die Reinheit der Substanz wurde auch noch dadurch erwiesen, dafs die vollständige Verseifung mit genau der theoretischen Menge Kalilauge erfolgte. Die Elementaranalyse

[1]) Chem. News 67, 94—95. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 1410—1418.

lieferte gleichfalls genau die geforderten Zahlen. Die normalen Heptyl- und Octylester wurden in gleich sorgfältiger Weise dargestellt und mehrfach auf ihre Reinheit geprüft. Besonders hervorzuheben ist auch noch die Durchführung des Nachweises, dafs die Glycerinsäure bei der Esterificirung nicht ihre Activität verloren hatte. Dazu wurde ein Theil des Heptylesters mit Baryumhydroxyd verseift, und das erhaltene Baryumglycerat wurde durch sein Drehungsvermögen mit dem entsprechenden Salze der activen Glycerinsäure identificirt. Die Resultate ihrer Messungen theilen Frankland und Mac Gregor in folgender Tabelle mit. Zum Vergleiche sind einige frühere Zahlen wieder mit aufgenommen.

Ester		Dichte 15°/15°	Specifische Drehung $(\alpha)_D$	Molekulare Drehung $\frac{M(\alpha)_D}{100}$	$[\delta]_D$	$P.10^6$
Methyl	normale Reihe	1,2798	— 4,80°	— 5,76°	— 27,9	288,8
Aethyl	normale Reihe	1,1921	— 9,18°	— 12,30°	— 52,8	344,8
Propyl	normale Reihe	1,1448	— 12,94°	— 19,15°	— 74,9	358,2
Butyl	normale Reihe	1,1084	— 13,19°	— 21.37°	— 77,0	346,8
Octyl	normale Reihe	1,0390	— 11,30°	— 23,05°	— 68,3	268,7
Heptyl	normale Reihe	1,0263	— 10,22°	— 22,28°	— 62,6	241,8
Isopropyl . . .		1,1303	— 11,82°	— 17,49°	— 67,8	358,2
Isobutyl		1,1051	— 14,23°	— 23,05°	— 82,9	346,8
Butyl, secundär		1,1052	— 10,58°	— 17,14°	— 61,7	346,8

Für die Dichten ergiebt sich zunächst die Regel, dafs dieselben sich mit steigendem Molekulargewicht der Einheit nähern. Die Differenz für den Zuwachs um CH_2 nimmt dabei stetig ab. Die Molekularvolumina der normalen Ester liegen als Ordinaten eingetragen auf einer geraden Linie, diejenigen der Isoverbindungen desgleichen auf einer zur ersten parallelen Geraden. Zum Vergleiche der optischen Activität eignen sich am besten die nach Guye's Vorschlag berechneten *Molekularabweichungen*

$$[\delta]_D = \frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}},$$

wo α der beobachtete Drehungswinkel, L die Rohrlänge, M das Molekulargewicht und d die Dichte bezeichnet. Diese Coëfficienten wachsen nicht mit steigendem Molekulargewicht fort, sondern gehen durch ein Maximum, wie die früheren Untersuchungen von Frankland und Mac Gregor zwar schon angedeutet hatten, wie

aber jetzt erst endgültig erwiesen ist, besonders durch die Hinzunahme des Heptyl- und Octylesters. Dafs ein solches Verhalten vorliegen mufs, hat Guye aus den Werthen vorausgesagt, die das *Asymmetrieproduct* für die Glieder der Reihe annimmt. Auch dieses weist nämlich einen Maximalwerth auf. In der Tabelle enthält die letzte Spalte die entsprechenden Zahlen. Guye und Chavanne hatten ähnliche Berechnungen für die Valeriansäureester angestellt. Es waren die Molekularabweichungen und Asymmetrieproducte der normalen Ester:

Ester	$[\delta]_D$	$P.10^6$
Valeriansäure	61.1	218
Methylvalerat	75.5	332
Aethylvalerat	61.8	374
Propylvalerat	55.2	364
Butylvalerat	51.7	351

Bemerkenswerth ist nun, dafs in beiden Tabellen die Maxima der zwei Colonnen nicht zusammenfallen, sondern um je ein Glied gegen einander verschoben sind. Den Versuchen von Guye und Chavanne dürfte übrigens nicht allzu viel Werth beizumessen sein, weil die benutzte Valeriansäure ganz sicher aus einem Gemisch mehrerer Isomeren bestand, die sämmtlich verschiedenes Drehungsvermögen haben und bei der Esterificirung von den einzelnen Alkoholen möglicher Weise verschieden bevorzugt werden. Beim Arbeiten mit reinen Präparaten erhielten Pierre und Puchot dann auch eine Reihe von Molekularabweichungen, deren Maximum beim Aethylvalerat — also im Einklang mit dem der Asymmetrieproducte — lag. Ihre eigenen Resultate nehmen Frankland und Mac Gregor ausdrücklich gegen die Möglichkeit eines gleichen Fehlers in Schutz. *R.*

Ph.-A. Guye. Das Drehungsvermögen der Glieder homologer Reihen [1]. — Durch Discussion der Variation, welche das Asymmetrieproduct (Guye, Compt. rend. **116**, 1378) erleidet, wenn man von einem Homologen zu einem höheren derselben Reihe übergeht, gelangt Guye zu dem Resultat, dafs, wenn das Tetraëderschema des asymmetrischen Kohlenstoffatoms wenig deformirt ist, das Drehungsvermögen bis zu einem Maximum ansteigen und weiterhin für die höheren Glieder der Reihe wieder abnehmen

[1] Compt. rend. **116**, 1451—1454.

mufs. Ist dagegen das Tetraëder sehr stark verschoben, so kann auch ein anderer Verlauf der Drehungsvermögen statthaben. Der erste Fall ist besonders darum hervorzuheben, weil die physikalischen Eigenschaften für die Glieder homologer Reihen sonst einen gleichmäfsigen Gang zu haben pflegen. Als Mafs für das Drehungsvermögen schlägt Guye den als „molekulare Deviation" bezeichneten Ausdruck vor:

$$[\delta]_D = \frac{\alpha}{L}\sqrt{\frac{M}{d}},$$

wo α den Drehungswinkel, L die Rohrlänge in Centimetern, M das Molekulargewicht, d die Dichte des Körpers bezeichnen. *R.*

Ph.-A. Guye und L. Chavanne. Drehungsvermögen der Ester der Valerian- und der Glycerylsäure [1]). — Die von Guye (Compt. rend. **116**, 1451) theoretisch vorausgesagte Möglichkeit, dafs das Drehungsvermögen in einer homologen Reihe nicht gleichmäfsig ansteigt, sondern durch ein Maximum hindurchgeht, wurde an zwei Beispielen geprüft. Die folgende Tabelle giebt die nach eigenen Messungen von Guye und Chavanne erhaltenen molekularen Drehungsvermögen M der Valeriansäure und ihrer normalen Ester. Die weiterhin verzeichneten Drehungsvermögen der Glycerylester sind den Beobachtungen von Mac Gregor und Frankland (Journ. chem. soc. 1893, S. 511) entnommen. Zum Vergleich wurden beigefügt die Werthe P des nach Guye berechneten Asymmetrieproductes.

Valeriansäure	$M =$ 13,91	$P.10^6 =$ 218
Methylvalerat	19,53	332
Aethylvalerat	17,47	374
n-Propylvalerat	16,82	364
n-Butylvalerat	16,75	351
Methylglycerat	— 5,76	289
Aethylglycerat	— 12,30	345
n-Propylglycerat	— 19,15	358
n-Butylglycerat	— 17,85	347

Das vorausgesetzte Maximum ist also in beiden Fällen thatsächlich vorhanden und zwar fällt es sehr nahe mit dem Maximum des Asymmetrieproductes zusammen. *R.*

A. Guye und Gautier. Superposition der Drehungsvermögen mehrerer in demselben Molekül enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome [2]). — Wenn Amyläther dargestellt wird durch die Einwirkung von activem Amylbromid auf actives Natriumamylat, so

[1]) Compt. rend. **116**, 1454—1456; Bull. soc. chim. [3] **9**, 404. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 403—404.

ist das Drehungsvermögen des Präparates doppelt so grofs, als wenn statt des activen racemisches Natriumamylat zur Verwendung kam. Das Gleiche wird beobachtet bei Darstellung von valeriansaurem Amyl, je nachdem beide oder nur eine der Componenten optisch activ war. Ob der Alkohol racemisch und die Säure activ war oder umgekehrt, bleibt sich dabei völlig gleich. Man kann also mit gewissem Rechte von einer einfachen Superposition des Drehungsvermögens der beiden asymmetrischen C-Atome sprechen. *R.*

A. Aignan. Einwirkung der Temperatur auf das Rotationsvermögen der Flüssigkeiten[1]. — Die Beobachtung von Colson, dafs die Drehung des Isobutylamyläthers bei — 30° ihr Vorzeichen ändert, sucht der Verfasser durch die Annahme zu erklären, dafs der Aether zum Theil in Form polymerer Moleküle in der Lösung vorhanden sei, die sich bei höherer Temperatur zum Theil dissociiren. Eine andere Erklärung des Verhaltens des Aethers könne man darin finden, dafs die Flüssigkeit nicht einheitlich war, sondern aus zwei entgegengesetzt drehenden Verbindungen bestehe, die einen verschiedenen Temperaturcoëfficienten für die Drehung besitzen. *Bdl.*

Albert Colson. Action de la temperature sur le pouvoir rotatoire des liquides[2]. — Colson wendet sich gegen das Guye'sche Gesetz zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens und führt eine Reihe von Beispielen an, wo sich die Drehung mit der Temperatur stark ändert und sogar ihr Vorzeichen wechselt, so dafs hier Guye's Regel von Asymmetrieproduct zur Erklärung nicht ausreicht. *Bs.*

C. Friedel. Sur la stéréochemie[3]. — Friedel weist im Anschlufs an Colson's Arbeit nach, dafs derselbe zum Theil mit völlig falschen Isomerievorstellungen arbeitet und legt daher auch Colson's Resultaten wenig Gewicht bei, zumal nur wenig Zahlenangaben gemacht sind und keinerlei Beobachtungen vorliegen, welche nicht durch Deformation des Moleküls in Folge der Temperaturänderung sich erklären lassen. *Bs.*

Theorie der Lösungen.

J. W. Rodger. Der osmotische Druck[4]. — Die Abhandlung enthält eine kurzgefafste Darstellung des heutigen Standpunktes

[1] Compt. rend. 116, 725—727. — [2] Daselbst, S. 319—322. — [3] Daselbst, S. 351—353. — [4] Pharm. J. Trans. 52, 552—553, 593—595.

in der Lehre vom osmotischen Druck. Wesentlich Neues wird darin nicht gebracht, wie solches ja auch nicht im Rahmen des nur referirenden Berichtes lag. *R.*

J. W. Rodger. Der osmotische Druck[1]). — Weil über die Theorie des osmotischen Druckes in englischen Lehrbüchern nur erst wenig zu finden ist, so giebt Rodger eine kurze Auseinandersetzung der wichtigsten Gesichtspunkte der modernen Lösungstheorie auf Grund der Entwickelungen von van't Hoff und Arrhenius. Er führt auch die zur Unterstützung derselben bisher beigebrachten experimentellen Thatsachen an, und weist darauf hin, dafs häufige mehr oder minder erhebliche Discrepanzen zwischen Theorie und Praxis noch nicht mit Nothwendigkeit gegen die Richtigkeit der erwähnten Anschauungen sprechen, sondern leicht daher zu erklären sind, dafs die reellen halbdurchlässigen Wände in Wirklichkeit auch für die andere Substanz stets eine gewisse Permeabilität besitzen. *R.*

S. Pickering. Osmotischer Druck[2]). — Im Anschlufs an die vorige Abhandlung hebt Pickering zwei Thatsachen hervor, die (nach seiner Ansicht) der Lösungstheorie widersprechen und seiner Hydrattheorie zur Stütze dienen sollen. Einmal hält Pickering es für unangebracht, die halbdurchlässigen Wände mit dem osmotischen Druck einer Lösung in irgend welche Beziehung zu bringen. Denn in eine Zelle mit verdünntem Propylalkohol diffundirt bald Propylalkohol, bald Wasser durch die halbdurchlässige Wand hinein, je nachdem dieselbe in Propylalkohol oder in Wasser getaucht wird. Zweitens enthalten wässerige Lösungen von Schwefelsäure weniger und nicht, wie die Dissociationshypothese verlangt, mehr „active Einheiten“, als die Säure und Wasser für sich zusammengenommen, da durch verdünnte Schwefelsäure ein Quantum Essigsäure weniger „deprimirt“ werde, als durch die Einzelbestandtheile. *R.*

A. Naccari. Ueber den osmotischen Druck[3]). — Einige Versuche, die mittelst des Pfeffer'schen Osmometers an Zuckerlösungen verschiedener Concentrationen angestellt wurden, führten Naccari zu dem Schlufs, dafs eine Zuckerlösung von bestimmtem Procentgehalt bei der gleichen Temperatur und in dem gleichen Volumen verschiedene Werthe des osmotischen Druckes aufweisen kann. Wenn nun der von van't Hoff aufgestellte Parallelismus

---

[1]) Nature **47**, 103—105. Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 889. — [2]) Nature **47**, 176. Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 890. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **2**, I, 237—239. Gazz. chim. ital. **23**, I, 535.

zwischen dem Verhalten des Zuckers in der verdünnten Lösung und dem Verhalten eines Gases bestehen soll, so müfste auch letzteres veränderliche Druckwerthe haben können. Naccari schliefst deshalb, dafs die van't Hoff'sche Beziehung nicht bis in die letzten Consequenzen verfolgt werden dürfe. *R.*

G. Magnanini. Ueber den osmotischen Druck[1]). — Magnanini weist in zwei Abhandlungen nach, dafs die Schlüsse Naccari's auf einem Mifsverständnifs bei der Deutung seiner Versuchsresultate beruhen, und dafs die van't Hoff'sche Beziehung in nichts dadurch erschüttert wird. *R.*

J. H. Meerburg. Zur Abhandlung G. Tammann's über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen[2]). — Meerburg hält die Anordnung der Versuche nicht für einwandsfrei, die Tammann anstellte zur Prüfung der Durchlässigkeit von Niederschlagsmembranen gegen Farbstoffe. Er glaubt, dafs die Niederschlagsbildung in der Umgebung der Membranen sicher vermieden werden kann, wenn man nicht wie Tammann den Farbstoff von vornherein dem einen der Membranogene zusetzt, sondern erst nachträglich nach Bildung der Membran in die obere Lösung einträgt. Auch das Tammann'sche Verfahren ist indessen zulässig, wenn man nur Sorge trägt, die Versuche absolut vor Erschütterungen zu bewahren. Die von Meerburg erhaltenen Resultate sind im Grofsen und Ganzen mit denen von Tammann identisch. Sie widersprechen der Porentheorie zwar nicht, doch schliefst Meerburg sich der Tammann'schen Theorie an, wonach die Diffusion auf einer Lösung der Farbstoffe in der Membran beruht. Besonders spricht hierfür seine Beobachtung, dafs in einigen Fällen nach längerem Stehen der gesammte Farbstoff in die dabei etwas verdickte Membran gewandert war, so dafs die beiden Lösungen völlig farblos erschienen. Der Farbstoff war also in der Membran weit löslicher als in jeder der beiden Schichten. *R.*

G. Wyrouboff. Une façon d'envisager les corps en solution[3]). — Nach der Ansicht des Verfassers enthalten die Lösungen und auch die Dämpfe nicht chemische Moleküle, sondern weitaus complexere Theilchen, welche eine eigene Symmetrie und von dieser abhängende physikalische Eigenschaften besitzen. Der Verfasser glaubt diese befremdende Hypothese experimentell stützen zu können. Die beiden Modificationen von Jodquecksilber lösen sich in grofser Menge in Methylenjodid; die Löslichkeitscurve

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 416—420; II, 268—274. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 446—448. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 216—218.

steigt rasch an. Wenn man eine beim Siedepunkt gesättigte Lösung bis zu einer Temperatur etwas über 150° abkühlt, so erhält man gelbe Krystalle, bei weiterer Abkühlung auf etwa 60° dagegen rothe Krystalle. Bei 150° ist die Farbe der Lösung gelb, bei 60° röthlich. Die beiden Modificationen bleiben also in der Lösung erhalten. Und da sie sich nur durch ihre Krystallsymmetrie unterscheiden, so ist zu schliefsen, dafs diese Symmetrie auch in den gelösten Theilchen erhalten bleibt. In einer älteren Arbeit hat Frankenheim dieselben beiden Modificationen auf eine Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes erwärmt, der etwa bei 130° liegt. Es sublimiren beide, wobei die eine gelbe, die andere rothe Krystalle giebt. Die Dämpfe sind also in beiden Fällen nicht identisch und enthalten, wie Wyrouboff schliefst, Theile von verschiedener Symmetrie. *C.*

St. J. Thugutt. Ueber die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen [1]. — Der von van't Hoff aufgestellte Parallelismus zwischen den Gasgesetzen und den Gesetzen der verdünnten Lösungen ist bekanntlich nicht in aller Strenge gültig und auch mit Hinzunahme der Arrhenius'schen Theorie der elektrolytischen Dissociation lassen sich nicht alle Widersprüche beseitigen. Thugutt weist in der vorliegenden Abhandlung darauf hin, dafs eine eingehendere Berücksichtigung der hydrolytischen Dissociationserscheinungen in manchen Fällen wohl Schwierigkeiten hinwegräumen könnte, die sich der van't Hoff'schen Theorie zur Zeit noch bieten, so z. B. die häufig beobachteten anomal grofsen Werthe der Gefrierpunktsdepression und die Abweichungen zwischen Gefrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitfähigkeit. Nähere Gesichtspunkte hierfür hat Thugutt indessen nicht entwickelt, vor Allem bleibt er den Nachweis schuldig, wieso die heute bereits in aller Schärfe aufgestellten quantitativen Gesetze der hydrolytischen Zersetzung noch nicht zur Deutung der Erscheinungen genügen. Um die Gröfse der hydrolytischen Dissociation zu ermitteln, schlägt er ein thermochemisches Verfahren vor, welches auf der Annahme beruht, dafs die Lösungswärme eines Salzes in Wasser den zur hydrolytischen Trennung des letzteren erforderlichen Wärmeeffect darstellt. Wie dies indessen mit der von ihm selbst vertheidigten Ansicht in Einklang steht, dafs zur Zerlegung eines Moleküls in Ionen kein Arbeitsaufwand nöthig ist, wird leider nicht erörtert. Für stark concentrirte Lösungen wird ferner die Pickering'sche Hydrattheorie herangezogen, freilich nicht mit

[1] Ber. **26**, 583—589.

Begründungen, sondern nur mit der Versicherung, dafs die Erklärung der Abweichungen von der van't Hoff'schen Theorie dann keine Schwierigkeiten weiter verursacht. Wieso die Gröfse der Depression abhängt „erstens von der Zahl der in Lösung vorhandenen Molekeln und Ionen und dann von der Wärme, die verbraucht wird, falls auch das Hydratwasser sich ausscheiden soll", bleibt gleichfalls unbewiesen. Bezüglich einiger weiterer theoretischer Vermuthungen über die Constitution der concentrirten Lösungen, die Thugutt gleichfalls ohne Begründung aufstellt, sei auf die Originalarbeit verwiesen. *R.*

Carey Lea. Ueber die Natur gewisser Lösungen und über eine neue Methode zur Untersuchung derselben [1]). — Die Arbeit beschäftigt sich mit der hydrolytischen Dissociation der schwefelsauren Salze. Die Untersuchungsmethode beruht naturgemäfs auf der Feststellung des Gehalts der Lösungen an freier Schwefelsäure. Die bisher über diese Frage herrschende Unklarheit hatte ihren Grund darin, dafs die als Indicator angewendete Lackmustinctur selbst eine ziemlich starke Säure ist und daher bei der Concurrenz mit anderen Säuren um schwache Basen — wie sie ja hier in Frage kommen — keinen scharfen Farbenumschlag mehr liefert. Einen geeigneteren Indicator für den vorliegenden Fall fand Carey Lea im Herapathit, dem von Herapath entdeckten Sulfat des Jodchinins. Nach Jörgensen hat derselbe die Zusammensetzung $4(C_{20}H_{24}N_2O_2)\,3H_2SO_4, 2HJ, J_4$. Zur Darstellung empfiehlt Carey Lea folgende Methode. Es werden 100 ccm Alkohol von 95 Proc., 5 g Chininsulfat, 40 ccm Essigsäure von 50 Proc. und 7 ccm einer zehnfach verdünnten Schwefelsäure auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt, dann unter Rühren mit 20 ccm einer 10 proc. Jodlösung versetzt und abgekühlt. Die schwarzen Krystalle werden mit 70 proc. Alkohol abgewaschen. Sie lösen sich in diesem Alkohol nur wenig, bei Zusatz von Baryumcarbonat oder Hydroxyd jedoch reichlich zu einer gelben Flüssigkeit, indem sie ihre gesammte freie Schwefelsäure abgeben. Beim Abdunsten der Lösung erhält man einen weingelben Firnifs, der bei Zusatz der geringsten Spuren Schwefelsäure wieder in schwarzen Herapathit übergeht. Carey Lea giebt an, dafs man bei einiger Uebung noch $^1/_{66}$ mg freie H_2SO_4 mit Sicherheit dadurch nachweisen kann, während gebundene Schwefelsäure, auch wenn sie nur mit ganz schwachen Basen in Verbindung steht, ohne Einflufs bleibt. Es fragt sich naturgemäfs, ob es immer nothwendig ist, erst den Herapathit darzustellen und

[1]) Sill. Am. J. 45, 478; Zeitschr. anorg. Chem. IV, 6. 440—450.

dann zu zersetzen, oder ob man nicht die Reagenslösung gleich durch Einwirken von Jod auf Chinin erhalten kann. Dies ist freilich möglich; eine Jodlösung giebt mit Chininlösung ebenfalls einen gelben, im Ueberschufs löslichen Niederschlag, doch ist diese Flüssigkeit nicht so empfindlich, wie die nach obiger Vorschrift dargestellte, vermuthlich, weil sie nicht frei von Spuren von Jod oder Chinin zu erhalten ist. Die Resultate, welche Carey Lea mittelst dieses Herapathit-Indicators erhielt, waren die folgenden: Die zweiwerthigen Sulfate von Magnesium, Zink, Cadmium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan und Thallium spalten in wässriger Lösung keine freie Schwefelsäure ab. Dafs sie trotzdem eine Lackmuslösung roth färben, beruht nicht auf dem Vorhandensein freier H-Ionen, sondern auf einer Dissociationsverminderung des Lackmussalzes. Das Eisenoxydulsulfat dagegen enthält stets freie Säure, selbst nach mehrfacher Reinigung durch Umkrystallisiren und auch in den Doppelsalzen mit Ammoniak und Magnesia. Carey Lea schreibt dies der Neigung des Eisenoxyduls zu, unter Absorption von Sauerstoff in das Oxyd überzugehen, dessen Sulfat zerfallen ist. Die höherwerthigen Oxyde sind durchweg schwächere Basen als die zweiwerthigen. Die Sesquisulfate von Chrom, Aluminium, Beryllium und Eisen sind stets hydrolytisch gespalten, wie die in allen Fällen nachgewiesene Anwesenheit freier Schwefelsäure zweifellos erkennen liefs. Auch in mehreren Alaunen (Thonerdealkalialaun, Eisenammoniakalaun) war die hydrolytische Spaltung der Sesquisulfate ziemlich ausgeprägt, nur beim Kaliumchromalaun konnte freie Schwefelsäure nicht constatirt werden. Die Frage nach der Constitution der sauren Sulfate in wässriger Lösung ist vielfach umstritten. Andrews, Favre und Silbermann nehmen einen vollständigen Zerfall in neutrales Salz und freie Säure an, Berthelot glaubt dagegen, dafs namentlich bei Zusatz sehr kleiner Säuremengen zu einer concentrirten Neutralsalzlösung eine gänzliche Vereinigung zu saurem Salze eintritt. Carey Lea führte folgenden Versuch aus. Er setzte zu einer so verdünnten Schwefelsäurelösung, dafs der Herapathitfarbenumschlag eben noch zu erkennen war, einen grofsen Ueberschufs von neutralem Natriumsulfat hinzu. Es trat absolut keine Aenderung in der Reaction ein und er schliefst daraus, dafs die Säure vollständig in Freiheit geblieben war, wie Andrews schon vermuthete. *R.*

Meyer Wildermann. Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen [1]). — Wildermann stellt sich zur Aufgabe, alle die-

[1]) Ber. **26**, 1773—1786.

jenigen die Natur der Lösungen betreffenden Fragen, auf welche die Theorie der elektrolytischen Dissociation bisher noch die Antwort schuldig blieb, auf Grund einer neuen Hypothese, derjenigen der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociation zu lösen. Er nimmt dazu in der Lösung eine mehr oder minder weitgehende Polymerisation des gelösten Stoffes an, so dafs neben KCl auch Moleküle K_2Cl_2, und neben den Ionen K und Cl auch solche der Form KCl_2 und K_2Cl existiren würden. Er beginnt mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit sich ergebenden Abweichungen vom sogenannten Verdünnungsgesetz. Dafs letzteres bei Weitem nicht streng gültig ist, ist nicht neu. Wildermann weist dies an einer Reihe von Beispielen nach und constatirt dabei die auffallende Thatsache, dafs die aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch mit Hülfe der λ_∞-Werthe berechneten Dissociationsconstanten durchweg für etwa die Verdünnung 1 Liter ein Maximum aufweisen. Er zeigt, wie die Existenz dieses Maximums nach seinen umfassenderen Beziehungen möglich ist; dafs aber seine Gleichungen den Anforderungen thatsächlich streng genügen, die an ein vollständiges Verdünnungsgesetz zu stellen sind, weist er nicht nach. Er giebt statt dessen nur die Versicherung, dafs somit im Lichte der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie alle Lösungen, nicht nur die wässrigen, die bisher unerklärt gebliebenen Ausnahmen, wie die Gesetzmäfsigkeiten selbst, und die concentrirten wie die verdünnten Lösungen ihre ungezwungene und klare Erklärung erhalten. Die Behauptung, dafs die von ihm aufgestellte Theorie der nichtelektrolytischen Dissociation dasjenige Zwischenglied zwischen der eigentlichen Dissociation und der elektrolytischen Dissociation sei, *welches uns in Lösungen noch fehlte*, läfst allerdings vermuthen, dafs ein grofser Theil, der auf dem Gebiete der Verwandtschaftslehre bereits vorliegenden Untersuchungen nicht berücksichtigt wurde. *R.*

Meyer Wildermann. Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in Lösungen[1]. — Die Abhandlung bildet eine Fortsetzung der Versuche Wildermann's, die Theorie der Lösungen „umzugestalten". Er beabsichtigt nunmehr, zu zeigen, dafs das gesammte, bisher vorliegende Material von Gefrierpunktsmessungen in der nichtelektrolytisch-elektrolytischen Dissociationstheorie seine klare und einfache Deutung findet. Zunächst weist er auf die bekannten Widersprüche hin, die sich bei der Berechnung der

[1]) Ber. 26, 2881—2897.

Zahl „i" aus den Leitfähigkeiten und aus den Gefrierpunktsänderungen ergeben. Er stellt dann eine Anzahl von Gleichungen auf, welche für die Berechnung der Constanten des Verdünnungsgesetzes aus den Leitfähigkeiten und den Gefrierpunkten gelten sollen. Er discutirt dieselben für eine ganze Anzahl möglicher Fälle, weist jedoch in keinem einzigen Falle nach, dafs sie den an sie zu stellenden Anforderungen thatsächlich genügen. Bemerkenswerth ist noch, dafs Wildermann auch in den Lösungen der sogenannten Nichtelektrolyte einen elektrolytischen Zerfall der Moleküle in Ionen annimmt. Dafs hier keine elektrische Leitfähigkeit zu constatiren ist, hat nach seiner Ansicht den Grund, dafs entweder der Zerfall selbst zu geringfügig oder die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen übermäfsig klein ist. Für den Fall, dafs chemische Wechselwirkungen zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel bestehen (Bildung von Hydraten, Alkoholaten u. s. w.), treten noch neue Beziehungen hinzu, welche die schon recht verwickelten Gleichgewichtsbedingungen der Wildermann'schen Theorie noch weiter compliciren, „so dafs diese nicht ohne Weiteres hervortreten können". Das Auftreten der sogenannten hydrolytischen Dissociation, die in vielen Fällen sich bemerkbar macht, scheint jedoch nicht berücksichtigt zu sein. *R.*

G. Tammann. Ueber die Binnendrucke in Lösungen[1]. — Als Binnendruck ist nach van der Waals die Anziehung zu verstehen, mit welcher die Oberflächenschicht einer Flüssigkeit in deren Inneres gezogen wird. Aufserdem wirkt auf die Flüssigkeit noch der äufsere Druck. Es ist anzunehmen, dafs eine Aenderung des äufseren Druckes in gleicher Weise die Eigenschaft einer Flüssigkeit beeinflufst, wie eine gleich grofse Aenderung des Binnendruckes. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Aenderung des Binnendruckes bei der Bildung einer Lösung zu bestimmen. Dafs der Binnendruck einer Lösung meist beträchtlich höher ist als der Binnendruck des Lösungsmittels, ergiebt sich aus mehreren Thatsachen, die auch ermöglichen, diese Zunahme des Binnendruckes zu bestimmen. Es wird das Maximum der Dichte des Wassers ebensowohl durch Vermehrung des äufseren Druckes wie durch Auflösung eines Stoffes in Wasser erhöht. Die Compressibilität von Flüssigkeiten nimmt mit steigendem Drucke ab; entsprechend ist auch die Compressibilität von Lösungen kleiner als die des Lösungsmittels. Wie Wasser unter höherem Druck eine stärkere Ausdehnung bei der Temperaturerhöhung erfährt

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 676—692.

als unter niedrigem Druck, sind auch die Wärmeausdehnungen wässriger Lösungen gröfser als die des Wassers. Die Compressibilität des Wassers nimmt mit steigender Temperatur ab, um bei 63° ein Minimum zu erreichen, dessen Lage durch Druck erniedrigt wird. Auch bei Lösungen ist die Temperatur jenes Minimums erniedrigt. Es läfst sich aus dem Einflufs des Druckes auf die Temperatur des Dichtemaximums und der Lage dieser Temperatur in Lösungen der Ueberschufs des Binnendrucks in Lösungen gegenüber dem Binnendruck des reinen Wassers berechnen, wobei allerdings genaue Daten noch fehlen. Die Zunahme des Binnendrucks in einer Lösung gegenüber Wasser ist:

$$\varDelta K = 57\,(t_m - t'_m),$$

worin t_m und t'_m die Temperaturen des Maximums der Dichte von Wasser und wässrigen Lösungen bedeuten. 57 ist die Anzahl der Atmosphären äufseren Druckes, die die Temperaturen des Dichtemaximums von Wasser um 1° verringern. Aus den Werthen von $\varDelta K$ lassen sich angenähert die Volumänderungen bei der Bildung von Lösungen und bei der Neutralisation berechnen. *Bdl.*

V. v. Türin. Zur Frage über den Einflufs der Schwerkraft auf die Concentration von Lösungen[1]. — Analysen von Wasser des Schwarzen Meeres aus verschiedenen Tiefen ergeben sich nicht in Einklang mit Formeln, die über den Einflufs der Schwerkraft auf Salzlösungen abgeleitet worden sind. *Bs.*

R. Abegg. Untersuchungen über Diffusion in wässrigen Salzlösungen[2] — Abegg stellte nach der von Arrhenius[3]) weiter ausgebildeten Scheffer'schen Diffusionsmethode eine Anzahl von Versuchen darüber an, wie weit die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe durch die Anwesenheit von Elektrolyten beeinflufst wird, und besonders trat er der Frage näher, ob ein Zusammenhang zwischen diesem Einflufs und der Aenderung der Fluidität der Lösung besteht. Als diffundirende Stoffe benutzte er Ammoniak und Essigsäure, deren Concentrationen in den einzelnen Schichten leicht titrimetrisch bestimmt werden konnten. Die zugesetzten Elektrolyte waren durchweg Salze der Alkalien in äquivalentnormaler Concentration. Es wurden die Diffusionsconstanten des Ammoniaks und der Essigsäure zuerst in Wasser und dann in den Salzlösungen bestimmt; ferner wurde die Fluidität der letzteren nach der von Ostwald angegebenen Methode gemessen. Es ergab sich nun für die Diffusion des Ammoniaks, wo normale Verhältnisse

---

[1]) Ref. Chem. Centr. 93, I, 405; nach J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 90—91. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 248—264. — [3]) Daselbst 10, 51.

vorlagen, dafs der Reibungswiderstand gegen die Diffusion durch den Salzzusatz im gleichen Sinne, aber schwächer geändert wurde, als die Fluidität. Für die Essigsäure waren die Resultate nicht so übersichtlich, und um zu constatiren, ob hier anomale Verhältnisse vorlägen, wurden noch eine Anzahl Messungen angestellt, bei denen Alkohol der diffundirende Körper war. Auch hier konnten die eigenthümlichen Verhältnisse nur dadurch erklärt werden, dafs das Salz aus der alkoholhaltigen in die alkoholfreie Schicht hinüber diffundirte, und dafs hierbei störende Gegenströmungen gegen die eigentlich untersuchte Diffusion entstanden. Es deutet dies darauf hin, dafs der osmotische Druck des Salzes im Alkohol gröfser ist, als im Wasser, denn sonst könnte die Diffusion desselben nicht zu Stande kommen. Abegg bringt diese Thatsache damit in Verbindung, dafs auch bei concentrirten wässrigen Lösungen der osmotische Druck schneller wächst als die Concentration, und vermuthet, dafs eben im Alkohol der Punkt eher eintritt, wo die Gasgesetze nicht mehr gelten. Auch in anderen Fällen ist übrigens schon festgestellt, dafs der osmotische Druck einer Substanz durch Zusatz einer anderen vergröfsert wird. Einige Gefrierpunktsbestimmungen, die Abegg an entsprechenden Lösungen anstellte, bestätigten diese Anschauung vollkommen, indem die Gefrierpunktserniedrigung der Summe zweier Substanzen gröfser war als die Summe der beiden Einzeldepressionen. Bei den Ammoniakversuchen liegen natürlich die gleichen Erscheinungen vor, doch befindet sich hier die ammoniakhaltige Schicht oben und beim Hinausdiffundiren concentrirt sich das Salz nach unten, so dafs keine schädlichen Strömungen entstehen können, wie in dem Fall der Essigsäure. Normale Verhältnisse finden sich auch bei letzterer vor, wenn die Salze Acetate sind. Dann findet keine Vermehrung von deren osmotischem Drucke durch die Gegenwart der Essigsäure statt, sondern im Gegentheil eine Verminderung, wie auch durch einen Gefrierversuch direct erwiesen wurde. Hier zeigt dann die Essigsäure gleiche Beziehungen zwischen Diffusionsbeeinträchtigung und Fluiditätsverminderung wie das Ammoniak. Zum Schlufs berechnet Abegg die Correction, welche auf Grund vorstehender Beobachtungen an einigen aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgraden anzubringen sind. Dieselben betragen bis zu 10 Proc. des Werthes. *R.*

Sp. U. Pickering. Einige Versuche über die Diffusion von Stoffen in Lösungen[1]). — Nach dem von Graham aufgestellten

[1]) Phil. Mag. 35, 127—131.

Gesetze ist bei Gasen die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte. Pickering suchte durch einige Versuche festzustellen, ob auch bei Flüssigkeiten die gleiche Beziehung gilt. Er stellte zu diesem Zweck oben offene Gefäfse mit Lösungen der diffundirenden Substanz in weite Glascylinder, in denen sie vollständig mit Wasser überschüttet wurden. Zur Untersuchung gelangten Lösungen vom Gehalte 0,3 Mol. auf 100 Mol. H_2O der Substanzen: Essigsäure, Harnstoff, Glycerin, Phenol, Pyrogallol, Alloxan, Weinsäure, Gallussäure, Dextrin, Amylodextrin, Tannin, Rohrzucker, Maltose, Raffinose. Die Dauer der bei Zimmertemperatur angestellten Versuche betrug etwa 18 bis 25 Tage. Den Fortschritt der Diffusion bestimmte Pickering durch kryoskopische Messung der Concentration in dem inneren Gefäfse vor und nach dem Versuche. Das Ergebnifs der Untersuchung ist, dafs das Graham'sche Gesetz auch nicht annähernd erfüllt wird. Das Product aus Molekulargewicht und dem Quadrat der Diffusionsgeschwindigkeit, das eigentlich constant sein sollte, schwankte zwischen 16,09 bis 46,81. Wenn man bedenkt, dafs auch andere Autoren bei weit mühsameren Versuchsmethoden nur schwierig zuverlässige Diffusionszahlen erhalten haben, so kann dies unsichere Resultat nicht weiter überraschen, zumal Elektrolyte und Nichtelektrolyte ohne Rücksicht auf ihren doch stark in Frage kommenden Dissociationsgrad behandelt werden. *R.*

L. Marchlewski. Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Links-Weinsäure-Molekeln[1]). — Die physikalischen Eigenschaften der stereochemisch-isomeren Substanzen, deren Isomerie auf der verschiedenen räumlichen Aufeinanderfolge der am asymmetrischen Kohlenstoffatom gelagerten Radicale beruht, sind bekanntlich bis auf die optischen identisch. Einen neuen experimentellen Beweis für diese Thatsache erbrachte Marchlewski durch die Prüfung der Diffusionsgeschwindigkeiten von Rechts- und Links-Weinsäure mit Hülfe der sogenannten „Filtrirpapiermethode“. Diese gründet sich darauf, dafs in Wasser gelöste Stoffe mit verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit in einem eingetauchten Filtrirpapierstreifen verschieden schnell aufsteigen. Die Traubensäure ist nun, wie seit längerer Zeit constatirt wurde, in der wässrigen Lösung in ihre beiden Modificationen dissociirt, und wenn dieselben nicht mit dem gleichen Diffusionsvermögen begabt sind, so steht zu erwarten, dafs die eine leichter im Filtrirpapier aufsteigt und die andere dagegen zurückbleibt. Sowohl die hoch-

[1]) Ber. **26**, 983—984.

gesaugte Lösung wie auch der Rückstand würden dann in Folge des Ueberwiegens der einen Modification optisch activ sein müssen. Die Beobachtung lehrte nun aber, dafs letzteres nicht der Fall ist, und Marchlewski schlofs daraus rückwärts, dafs ebenso wie alle anderen physikalischen Eigenschaften auch das Diffusionsvermögen der beiden Molekül- resp. Ionengattungen das gleiche ist. *R.*

L. Liebermann und St. Bugarszky. Beiträge zur Theorie der wässrigen Lösungen von Salzgemischen[1]). — Wenn man eine Lösung *A*, die 1 g-Mol. NaCl und 1 g-Mol. KNO_3 im Liter enthält, in Oberflächenberührung bringt mit einer Lösung *B*, die nur 1 g-Mol. NaCl enthält, so wird NaCl aus *B* nach *A* diffundiren, falls in *A* eine Umsetzung in dem Sinne $NaCl + KNO_3 = KCl + NaNO_3$ stattgefunden hat, und die NaCl-Concentration in *A* in Folge dessen verringert ist, indem ja das NaCl stets von Orten höherer Concentration zu solchen niederer wandern mufs. Andererseits mufs das gebildete KCl von *A* zur Lösung *B* wandern. Da nun die Diffusionsgeschwindigkeiten des KCl und des NaCl verschieden sind, so mufs der Chlorgehalt der Lösungen durch die Diffusion eine Aenderung erleiden. Nehmen wir hingegen mit Arrhenius an, dafs die Salze in wässriger Lösung sich dissociiren, also im oben erwähnten Falle (zum gröfsten Theile) als Na-, Cl-, K-, NO_3-Ionen in der Flüssigkeit enthalten sind, so mufs, da sich der Gehalt der Lösung *A* von Chlor- (und Natrium-) Ionen von jenen der Lösung *B* an denselben Ionen nicht unterscheidet, und demnach keinerlei Concentrationsdifferenz vorliegt, während der Diffusion (des KNO_3) der Chlor- (und Natrium-) Gehalt der beiden Lösungen constant bleiben. Das Studium der Concentrationsänderungen der einzelnen Bestandtheile während der Diffusion giebt uns daher ein Mittel an die Hand zur Festigung der älteren (Bergmann'schen) Theorie, wonach viererlei Salze in der Lösung *A* existiren, oder der neueren Ionentheorie durch das Experiment beizutragen. Die Versuche wurden in sehr einfacher Weise ausgeführt. Ein kleineres Gefäfs wurde bis zum Rande mit der Lösung *A* gefüllt und in ein gröfseres gesetzt, das vorsichtig mit der Lösung *B* soweit beschickt wurde, dafs diese das innere Gefäfs vollständig überdeckte. Nach Ablauf der Diffusionszeit wurde das innere Gefäfs mit einer Glasplatte abgeschlossen und herausgehoben. Der Chlorgehalt in den Lösungen *A* und *B* wurde dann mittelst Silbernitrat bestimmt. Es ergab sich, dafs der Chlorgehalt fast constant blieb, und dafs auch der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 188—195.

Natriumgehalt keine gröfseren Schwankungen zeigte, als den Versuchsfehlern zugeschrieben werden konnte. Die gröfste Abweichung betrug nur 3 Proc. des ursprünglichen Natriumgehaltes. Die Menge des Kaliums nahm dagegen im Laufe der Zeit im inneren Gefäfse regelmäfsig ab, nach viertägiger Diffusion um 19,6 Proc. Aehnliche Versuche mit analogen Resultaten wurden angestellt mit Kupfersulfat und Natriumchlorid, wobei die Diffusion des SO_4-Ions, sowie mit Oxalsäure und Essigsäure, wobei die Diffusion des Oxalions als Kriterium benutzt wurde. Die Ergebnisse der drei Versuchsreihen lassen sich in dem Satze zusammenfassen, dafs unter den angegebenen Bedingungen die Salzgemische sich in wässriger Lösung so verhalten, wie dies auf Grund der Arrhenius'schen Theorie a priori zu erwarten war, und dafs zwischen den Componenten der Salzgemische Reactionen im Sinne der älteren Anschauungen nicht stattfinden. *R.*

S. Gribojedoff. Bestimmungen von Diffusionscoëfficienten aus Versuchen über die Verdampfung von Flüssigkeiten [1]. — Aus der Zeit, in der sich eine gegebene Flüssigkeitsmenge aus einem einseitig offenen Rohre verflüchtigt, wurde nach der Formel von Stefan [2]) die Diffusionsconstante abgeleitet. Zwei etwas von einander abweichende Methoden zur Bestimmung der verdampften Menge gaben Reihen von gut übereinstimmenden Zahlenwerthen. Untersucht wurden Aether, Benzol, Methylformiat, -acetat und -propionat; die letzten drei homologen Flüssigkeiten zeigten in entsprechenden Zuständen eine constante Differenz der Coëfficienten. *St.*

Lester Reed. Notes on Capillary Separation of Substances in Solution [3]. — Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen das verschiedene Verhalten von Salzlösungen gegenüber dem sie aufsaugenden Papier untersucht, ohne die diesbezüglichen Untersuchungen von Fischer (Ann. Chem. 272, 156) und Schönbein (Poggend. Ann. **114**, 275) zu kennen. Aus seinen Versuchen ergiebt sich, dass im Allgemeinen die einzelnen gelösten Salze mit einer verschiedenen Geschwindigkeit in das Papier hineinwandern. Bringt man daher einen Tropfen einer Lösung mehrerer Salze auf Papier und läfst ihn sich ausbreiten, so bilden sich im Allgemeinen mehrere Zonen, von denen die äufserste das am schnellsten wandernde Salz enthält; z. B. bei

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25 (Phys. Abth.) 1, 36—50; Ref. Ann. Phys. Beibl. **17**, 725. — [2]) Wien. Akad. Ber. **63**. — [3]) Chem. News **67**, 261—262.

einem Gemisch von Eisenchlorid, Kupfersulfat und Ammoniakalaun bilden sich drei Zonen, von denen die äufserste den Alaun, die mittlere Alaun und Kupfersulfat, der innerste Theil des feuchten Fleckes alle drei Salze enthält. Im Alaun dagegen konnte das Ammoniak vom Aluminium auf die Weise nicht getrennt werden. Da auch das Wasser mit einer anderen (und zwar gröfseren) Geschwindigkeit vom Papier aufgesaugt wird, als ein in ihm gelöstes Salz, so besitzt im Allgemeinen der aus einer Salzlösung entstandene Fleck einen äufseren Rand, der frei von Salz ist. Die Breite dieses Randes hängt übrigens bei manchen Stoffen (z. B. Eisenchlorid, Schwefelsäure, Kupfersulfat) in hohem Mafse von der Concentration der Lösung ab: er bildet sich überhaupt erst bei einer bestimmten Verdünnung und wird dann beim weiteren Verdünnen immer breiter; es scheint, als ob bei sehr grofsen Verdünnungen der in Wasser gelöste Stoff überhaupt nicht mehr diffundirte, was vielleicht auf die Bildung sehr grofser hydratisirter Moleküle zurückzuführen ist. Bei anderen Stoffen dagegen, z. B. Kaliumbichromat, ist die Breite der wässrigen Zone von der Verdünnung unabhängig. Bei der Verwendung von Kaolinpulver (statt Papier), über welches die zu untersuchende Flüssigkeit geschichtet wurde, wurden analoge Resultate erhalten. Versuche, diese Erscheinung zur Trennung der Alkaloïde von verschiedenen anderen organischen Körpern zu verwerthen, hatten keinen sichern Erfolg. *Br.*

M. Rogow. Ueber Volumänderungen in wässrigen Lösungen[1]. — Die von Ostwald für die Volumänderung bei der Neutralisation von Säuren und Basen gefundenen Zahlen werden vom Verfasser in der Weise umgerechnet und mit einander verglichen, dafs sie einen Ueberblick gestatten über die Differenzen der Volumänderung beim Lösen von Salzen, die aus derselben Base und verschiedenen Säuren, oder aus verschiedenen Basen und derselben Säure zusammengesetzt sind. *Br.*

C. Charpy. Recherches sur les solution salines[2]. — Zuerst wird eine historische Uebersicht über die Theorien der Lösungen gegeben. Dann wird zunächst die Formel eines Contractionscoëfficienten für Salzlösungen folgendermafsen abgeleitet. Wenn V das Volumen der Lösung, D ihre Dichte, S der Salzgehalt in Procenten, dp die zur Verdünnung zugefügte sehr kleine Menge Wasser ist, so wird dp in der Lösung das

[1] Zeitschr. physik. Chem. 11, 657–660. — [2] Ann. chim. phys. [6] 29, 5—69.

Volumen Kdp einnehmen, wobei K der Contractionscoëfficient ist. Daraus folgt:

$$D - dD = \frac{VD + dp}{V + Kdp},$$

$$S - dS = \frac{VDS}{VD + dp}$$

daraus:

$$K = \frac{1}{D}\left(1 + \frac{S}{D}\frac{dD}{dS}\right).$$

Es werden nun S, D, $\frac{dD}{dS}$, $1 - K$ und S_1, d. h. die in 100 Molekülen Lösungsmittel enthaltenen Salzmoleküle von einer grofsen Anzahl Versuchen tabellarisch aufgeführt. Aus ihnen geht hervor, dafs der Contractionscoëfficient stets kleiner als eins ist, d. h. sich eine Salzlösung beim Verdünnen stets zusammenzieht. Ferner nimmt mit der Verdünnung der Contractionscoëfficient ab, es verlangsamt sich also die Contraction beim Verdünnen continuirlich. Der Contractionscoëfficient wächst mit steigender Temperatur. Der osmotische Druck wächst mit dem äufseren Druck um so mehr, je concentrirter die Lösung ist, und um so weniger, je höher die Temperatur ist. Nachdem er die Resultate durch Vermittelung von Curven im Sinne der verschiedenen Theorien beleuchtet hat, kommt der Verfasser zu folgenden Schlüssen: Die Aenderungen des Volumens der Lösungen variiren in gleichem Sinne wie die der Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunkterniedrigungen. Die Resultate werden am durchsichtigsten dargestellt, wenn man sie auf die Anzahl der in 100 Molekülen Lösungsmittel gelösten Moleküle Salz bezieht. Die Dichte der Lösungen hängt ab von der Concentration und der Dichte ihrer Componenten, und sie kann bei passender Wahl der Variabeln als lineare Function der Concentration dargestellt werden. *v. Lb.*

F. Kohlrausch und W. Hallwachs. Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen[1]). — Die äufserst feinen Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dafs die Gewichtsabnahme eines etwa 130 ccm grofsen und dabei 134 g schweren Senkkörpers mittelst einer empfindlichen Wage bis auf Bruchtheile eines Milligramms bestimmt wurde. Die schädlichen Wirkungen der Capillarität konnten durch Anwendung eines Cocons als Suspension fast vollständig eliminirt werden. Die Temperaturen der Lösungen

[1]) Gött. Nachr. 1893, 350—357.

m	Zucker	NaCl	$\frac{1}{2}$ Na_2CO_3	$\frac{1}{2}$ $MgSO_4$	$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$	HCl	$\frac{1}{2}$ H_2SO_4	H_3PO_4	$\frac{1}{2}$ $C_4H_6O_6$	$C_2H_3ClO_2$	$C_2H_4O_2$
0	209	16,5	— 3	— 6	— 9	18	3	32	33	50	—
0,00125	208,7	—	—	—	— 6,2	—	—	—	—	—	—
0,0025	208,7	—	— 3,2	— 3,6	— 6,0	—	7,3	37,3	37,9	55,3	—
0,005	209,4	16,4	— 3,2	— 3,4	— 5,0	17,9	8,0	38,4	38,4	56,2	50,7
0,01	209,5	16,2	— 3,4	— 2,9	— 4,6	17,8	9,3	39,8	39,3	57,2	50,9
0,02	209,5	16,3	— 3,4	— 2,7	(— 4,0)	17,7	10,9	41,1	40,0	58,2	51,0
0,05	209,7	16,4	— 3,1	— 1,7	(— 3,3)	17,8	12,8	42,8	40,5	59,0	51,0
0,1	209,8	16,6	— 2,8	— 1,2	— 2,6	17,9	14,1	44,0	40,8	59,5	51,1
0,2	210	16,9	— 2,2	— 0,5	— 1,9	18,1	15,1	45,0	41,0	59,8	51,2
0,5	210,7	17,4	— 1,4	+ 0,6	— 0,4	18,3	16,3	46,0	41,3	60,4	51,3
1	211,5	18,0	+ 0,1	+ 1,7	+ 0,9	18,6	16,9	46,6	41,6	(61,0)	51,3
2	213,6	19,0	+ 2,2	+ 3,3	+ 2,4	19,1	17,5	47,2	41,8	(61,6)	51,5
3	215,9	19,8	+ 3,8	+ 4,4	+ 3,7	19,3	17,8	47,7	42,1	(62,1)	51,7
5	—	20,9	—	+ 6,6	+ 5,8	19,7	18,5	48,3	42,6	62,5	52,2
10	—	—	—	—	—	20,5	20,0	50,1	43,6	63,9	53,5
15	—	—	—	—	—	—	21,1	51,6	—	—	55,2
20	—	—	—	—	—	—	21,9	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	23,4	—	—	—	—
Φ =	275	27	21	23	23	42 ?	27	52	43	?	57

wurden bis auf Tausendstel Grade an einem in 0,01° getheilten Thermometer abgelesen. Die Concentrationen wurden durch Zusatz gemessener Volumina einer concentrirteren Lösung zum Wasservolumen ermittelt. Die Zuverlässigkeit der erhaltenen Dichten erstreckt sich nach Angabe von Kohlrausch und Hallwachs bis auf die sechste Decimale. Die Resultate werden am leichtesten übersichtlich, wenn man die Molekularvolumina der gelösten Substanzen aus den gefundenen Dichten unter der Voraussetzung berechnet, dafs das Wasser sein Molekularvolumen unverändert beibehält. Aus der Gleichung der Mischungsregel:

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000 \frac{s-1}{m} \text{ccm},$$

wo A das Aequivalentgewicht des Stoffes, Q die Dichtigkeit des Wassers bei der Versuchstemperatur, s die Dichtigkeit und m der Molekulargehalt der Lösung ist, haben Kohlrausch und Hallwachs umstehende Tabelle berechnet.

In der letzten Reihe unter Φ sind die Molekularvolumina der Substanzen im festen Zustande verzeichnet. Die für $m = 0$ angegebenen Werthe sind extrapolirt. Kohlrausch und Hallwachs weisen auf die auffallenden Beziehungen hin, die zwischen der Leitfähigkeit der Lösung und dem Molekularvolumen der gelösten Substanz bestehen. Je gröfser die Dissociation, desto erheblicher scheint die Abnahme des Molekularvolumens zu sein, das für manche Elektrolyte sogar negativ werden kann. Der Nichtelektrolyt Zucker behält das Molekularvolumen $\Phi = 215$ des festen Zustandes nahezu unverändert bis zu den höchsten Verdünnungen bei. Auch die starken Elektrolyte (NaCl, HCl), deren Dissociationsgrad innerhalb der angeführten Concentrationsgrenzen sich nicht erheblich ändert, weisen fast constante Molekularvolumina in allen Verdünnungen auf. Bei den Stoffen dagegen, bei denen die Dissociation stark variirt, ist auch ein gleiches Verhalten des Molekularvolumens zu beobachten. *R.*

D. Turbaba. Beiträge zur Erforschung der wässrigen Lösungen durch Bestimmung der specifischen Gewichte[1]. — Die pyknometrisch gefundenen Zahlen für Lösungen von Chloralhydrat, Ameisensäure, Essigsäure, Propyl- und Isopropylalkohol bei 0,15 und 30° sollen bis auf die fünfte Decimale genau sein. Die Interpolationsformeln führen zur Aufstellung von Wendepunkten, an denen wiederum Hydrate angenommen werden. *St.*

---

[1]) Arbeiten der physico-chemischen Section der Univers. Charkow **21**, Ergänzungslieferung V, 1—315.

J. Traube. Ueber die Molekularvolumina gelöster Alkalisalze und Säuren, und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente[1]. — Die Berechnung des Molekularvolumens gelöster Stoffe geschieht nach der Gleichung:

$$v_m = \frac{M + nm}{d} - \frac{nm}{\delta},$$

worin M und m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezw. das des Lösungsmittels und d und δ das specifische Gewicht der Lösung und des Lösungsmittels bedeuten. In langen Tabellen werden die berechneten Werthe des Molekularvolumens der Kalium-, Natrium-, Lithium-, Ammoniumsalze und der freien Säuren zusammengestellt. Die Bedeutung des Molekularvolumens als additive Eigenschaft und seine Beziehung zur Ionisation, sowie den Einfluſs des Krystallwassers auf das Molekularvolumen hat der Verfasser bereits früher ausführlich dargelegt[2], weshalb hier nur auf diese Arbeit verwiesen wird. Zuletzt wird hervorgehoben, daſs das Atomvolumen von Lithium, Natrium und Wasserstoff gleich groſs und das Atomvolumen des Rubidiums annähernd gleich dem des Ammoniums ist. Das Atomvolumen wächst von Na : K : Rb : Cs um eine Differenz, welche anscheinend nahezu constant ist und im Mittel zehn Einheiten des Molekularvolumens beträgt. Es wird auch betont, daſs die Untersuchung fester oder flüssiger homogener Stoffe durch ein systematisches Studium der Volumverhältnisse verdünnter Lösungen zu ersetzen ist. *Hz.*

G. Carrara[3] konnte in einer Notiz über die elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen die sich aus der Dissociationstheorie ergebende Folgerung, daſs Salze, welche ein gleiches, optisch actives Ion enthalten, in verdünnten äquivalenten Lösungen gleiches Drehungsvermögen zeigen müssen, für das Bromhydrat, das Nitrat und das Proponiat des Nicotins bestätigen. *Wy.*

H. Hädrich[4] zeigte in einer Arbeit über optisches Drehungsvermögen und elektrolytische Dissociation, daſs das Gesetz von Oudemans, nach welchem Lösungen von Salzen optisch activer Säuren und Basen mit inactiven Basen bezw. Säuren annähernd gleiches molekulares Drehungsvermögen besitzen, eine nothwendige Folgerung der elektrolytischen Dissociationstheorie bildet. Da in solchen Lösungen, wenn sie in groſser Verdünnung äquivalente

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 3, 11—33. — [2] Ber. 25, 2527. — [3] Gazz. chim. ital. 23, II, 587; Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 148. — [4] Zeitschr. physik. Chem. 12, 476—497.

Mengen der Salze enthalten, in Folge der eintretenden elektrolytischen Spaltung der Salze gleiche Mengen des activen Ions in freiem Zustande vorhanden sind, müssen die Lösungen gleich stark drehen, wie für eine Reihe von Salzen experimentell gezeigt wurde. Das molekulare Drehungsvermögen ergab sich bei 25° für Natriumlicht und stark verdünnte Lösungen von Salzen

des Morphins zu	— 372	des Cinchonidins zu	— 402
„ Chinins	— 587	„ Brucins	— 136
„ Cochinins	+ 726	„ Strychnins	— 113
„ Methylmorphins	— 280	„ Methylstrychnins	— 7
„ Methylbrucins	— 29		

Das obige Gesetz liefs sich dahin ausdehnen, dafs das Drehvermögen nicht nur von Salzen, sondern auch von Elektrolyten überhaupt, in annähernd vollständig dissociirten Lösungen von dem inactiven Ion unabhängig ist. — Die Abweichung des Drehungsvermögens vom Oudemans'schen Gesetz bei hinzutretender hydrolytischer Dissociation (z. B. bei sehr weitgehender Verdünnung) läfst sich ebenfalls in befriedigende Uebereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation bringen, ebenso das anscheinend abnorme optische Verhalten der Boryl-, Antimonyl-, Arsenyltartrate und anderer, ähnlich constituirter Salze. *Wy.*

P. Freundler. Das Drehungsvermögen der Weinsäureester[1]). — Das Lösungsmittel hat bei den Lösungen des Diacethylweinsäuremethylesters grofsen Einflufs auf das Drehungsvermögen. Beim Alkohol und Aceton ist der Einflufs nur gering, Chloroform, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid setzen das Drehungsvermögen dagegen erheblich herab, so dafs sogar manchmal der Drehungssinn geändert wird. Bei Temperaturerhöhung geht dieser Einflufs zurück, was Freundler zu der Annahme veranlafst, dafs die Beeinflussung des Drehungsvermögens auf einer Bildung complexer Moleküle beruht, die sich in höheren Temperaturen zersetzen. Auch die Abhängigkeit der Beeinflussung von der Concentration spricht für diese Hypothese. *R.*

P. Freundler. Einflufs organischer Lösungsmittel auf das optische Drehungsvermögen[2]). — Für eine Reihe normaler Propylester wurde das Drehungsvermögen als sehr abhängig von dem Lösungsmittel gefunden. Das Propyldiacetyltartrat besitzt im flüssigen Zustand das Drehungsvermögen + 13,4, die Lösung in Schwefelkohlenstoff dagegen ein solches von 36,7, in Bromoform

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 338. — [2]) Compt. rend. 117, 556—559; Bull. soc. chim. [3] 9, 409—413.

von — 2,6. Im Allgemeinen scheinen sauerstoffhaltige Lösungsmittel (Alkohole, Ketone) keinen Einflufs zu haben, die Halogenderivate dagegen einen verkleinernden. Der Einflufs der Lösungsmittel war übrigens auf die sämmtlichen Ester durchaus der gleiche. Der Grund für die Veränderung des Drehvermögens kann liegen entweder in einer Polymerisation der Substanz, oder in einer Vereinigung derselben mit dem Lösungsmittel. Einige zur Entscheidung hierüber angestellte kryoskopische Messungen ergaben, dafs stets mit der Aenderung des Drehvermögens eine Anomalie des so gefundenen Molekulargewichtes verbunden ist. Doch nimmt dasselbe auffallender Weise nicht zu, sondern ab. Eine Polymerisation liegt demnach nicht vor. Von den beiden zur Erklärung möglichen Annahmen, einer Vereinigung des Lösungsmittels mit der Substanz und einer Dissociation derselben, entschliefst Freundler sich aus nicht näher erörterten Gründen für die letztere. *R.*

P. Freundler. Einflufs organischer Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Weinsäureester[1]). Nach dem Gesetze von Biot soll das Drehungsvermögen unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels. Bei den Diacetyltartraten und deren höheren Homologen trifft dies jedoch durchaus nicht zu, indem Benzol, Toluol und besonders Halogen-haltige Lösungsmittel das (dextrogyre) Drehungsvermögen stark herabsetzen, bisweilen sogar in laevogyres verwandeln. Dafs dies auf einer Bildung von Molekularverbindungen oder auf einer Polymerisation beruht, ist wenig wahrscheinlich, da die Temperaturveränderung nur von geringem Einflufs ist. Auch die kryoskopische Untersuchung sprach gegen die Annahme einer Vergröfserung des Molekulargewichts, vielmehr ergaben sich die Molekulargewichte durchweg als zu klein. Freundler stellt deswegen die Vermuthung auf, dafs hier eine Spaltung der Ester in Alkohol- und Säureradicale vorliegt. Eigentlich sollte freilich das Molekül stärker rechtsdrehend werden, wenn die Säureradicale abfallen, doch treten im Alkoholreste dann innere Bindungen auf, deren linksdrehende Wirkung die obige compensirt. Der Grad der Spaltung ist je nach dem Lösungsmittel verschieden und mithin auch der Einflufs auf das Drehungsvermögen. In der Hitze sollte die Dissociation zunehmen, doch wird der Alkoholrest an sich stärker rechtsdrehend, so dafs beide Wirkungen sich nahezu compensiren. Schliefslich wird noch darauf hingewiesen, dafs auch die Natur des abgespaltenen Säure-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 680—686.

restes von Einfluſs sein kann, wodurch die Verhältnisse etwas verschoben werden. *R.*

O. Humburg. Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln [1]). — Im Anschluſs an die Messungen von O. Schönrock (Zeitschr. physik. Chem. 11, 753) bestimmte Humburg das elektromagnetische Drehungsvermögen einer Reihe von Fettsäuren in Lösungen von Benzol und Toluol, sowie einiger Salze in Wasser und in Methylalkohol. Der Zweck war, zu untersuchen, ob der Verschiedenheit des Leitvermögens, d. h. also der elektrolytischen Dissociation, auch eine solche im Drehungsvermögen entspricht. Es ergab sich, daſs der Dissociationsgrad keinen bemerkenswerthen Einfluſs besitzt. Fernerhin wurde noch der Betrag festgestellt, um welchen die Einführung von Halogenen oder die Substitution von Chlor durch Brom das Drehungsvermögen ändert. *R.*

Otto Schönrock. Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen [2]). — Mit Hülfe eines groſsen Lippich'schen Halbschattenapparates untersucht Verfasser elektromagnetische Drehungen polarisirten Lichtes für eine Reihe organischer Körper und Salzlösungen. Die mittlere Stromstärke während der jeweiligen Beobachtungszeit wurde mit dem Silbervoltameter bestimmt, während die Ablesungen nach der Simpson'schen Regel zum Mittelwerth vereinigt wurden. Es zeigt sich, daſs isomere Verbindungen keineswegs gleiches molekulares Drehungsvermögen besitzen, daſs vielmehr constitutive Einflüsse eine bedeutende Rolle spielen, was namentlich bei den aromatischen Verbindungen hervortritt. Einer Aenderung der Zusammensetzung um CH_2 in verschiedenen homologen Reihen entspricht eine annähernd überall constante Differenz der molekularen Drehungen. Bei Salzlösungen zeigen sich keine bemerkenswerthen Unterschiede bei verschiedenen Lösungsmitteln, die auf eine starke Beeinflussung durch die elektrolytische Dissociation hindeuten könnten, vielmehr ergeben sich in den verschiedenen Lösungsmitteln gleiche Molekularrotationen. Bei molekularen Mischungen von verschiedenen Sulfaten läſst sich die Drehung nach der Mischungsregel berechnen, dagegen zeigen Natrium- und Kaliumquecksilberchlorid bedeutende Abweichungen, jedenfalls bedingt durch die eintretende Complexbildung. *Bs.*

W. H. Perkin. Magnetische Drehung von Schwefelsäure und Salpetersäure und ihren wässerigen Lösungen, sowie von Natrium-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 401—415. — [2]) Daselbst 11, 753—786.

sulfat und Lithiumnitrat[1]. — Die magnetische Drehung verdünnter Lösungen wurde vorzugsweise in der Absicht bestimmt, eine Prüfung der Resultate an der Hand der Theorie der elektrolytischen Dissociation vorzunehmen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Schwefelsäure:

Molekulare Zusammensetzung	Procentische Zusammensetzung	Drehung bei 15°	Molekulardrehung	Molekulardrehung — Wasser
$H_2SO_4 + 0,004\,H_2O$	99,920	0,7785	2,308	2,304
$H_2SO_4 + 0,192\,H_2O$	96,598	0,8104	2,479	2,287
$H_2SO_4 + 0,368\,H_2O$	93,663	0,8298	2,626	2,258
$H_2SO_4 + 1,010\,H_2O$	84,349	0,8824	3,204	2,194
$H_2SO_4 + 2,016\,H_2O$	72,998	0,9134	4,130	2,114
$H_2SO_4 + 3,007\,H_2O$	64,413	0,9305	5,071	2,064
$H_2SO_4 + 3,953\,H_2O$	57,938	0,9432	5,991	2,038
$H_2SO_4 + 6,038\,H_2O$	42,407	0,9599	8,021	1,983
$H_2SO_4 + 10,040\,H_2O$	35,163	0,9799	11,992	1,952
$H_2SO_4 + 13,994\,H_2O$	28,005	0,9887	15,936	1,939
$H_2SO_4 + 23,330\,H_2O$	18,921	0,9955	25,246	1,916
$H_2SO_4 + 33,392\,H_2O$	14,019	0,9977	35,307	1,902
$H_2SO_4 + 43,354\,H_2O$	11,154	0,9994	45,280	1,926
$H_2SO_4 + 53,870\,H_2O$	9,179	0,9999	55,720	1,924

Schwefelsäure bei 90°:

—	47,407	0,9556	8,049	2,011
Drehung red. auf 15°	—	0,9635	8,043	2,005

Natriumsulfat:

$Na_2SO_4 + 21,928\,H_2O$	26,38	1,0556	24,881	2,953
$Na_2SO_4 + 41,375\,H_2O$	16,01	1,0394	44,256	2,881
$Na_2SO_4 + 57,480\,H_2O$	12,21	1,0295	60,349	2,869

Bestimmung bei 88,9°:

$Na_2SO_4 + 21,928\,H_2O$	26,38	1,0539	25,042	3,114
Drehung red. auf 15°	—	1,0624	25,042	3,114

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 57—75.

Salpetersäure:

Molekulare Zusammensetzung	Procentische Zusammensetzung	Drehung bei 15°	Molekulardrehung	Molekulardrehung — Wasser
$HNO_3 + 0{,}019\,H_2O$	99,45	0,5292	1,226	1,207
$HNO_3 + 2{,}701\,H_2O$	56,44	0,8042	3,678	0,977
$HNO_3 + 7{,}311\,H_2O$	32,36	0,9066	8,163	0,852
$HNO_3 + 9{,}555\,H_2O$	26,81	0,9238	10,360	0,805
$HNO_3 + 12{,}030\,H_2O$	22,54	0,9350	12,783	0,753

Lithiumnitrat:

$LiNO_3 + 2{,}994\,H_2O$	56,56	0,8661	4,068	1,124
$LiNO_3 + 10{,}821\,H_2O$	25,16	0,9477	11,799	0,978
$LiNO_3 + 17{,}261\,H_2O$	18,17	0,9637	18,195	0,934

Der Verfasser erblickt in diesen Resultaten keine Bestätigung der Folgerungen der Dissociationstheorie. Bei der Schwefelsäure nimmt die Dissociation bei der Verdünnung von 100 auf 50 Proc. sehr langsam, bei der Verdünnung von 50 auf 0 Proc. sehr schnell zu. Die Molekulardrehung zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur führt der Verf. auf eine ebenso starke Zunahme der Dissociation zurück, und damit stehe es im Widerspruch, dafs die Molekulardrehung weit weniger mit der Temperatur zunimmt. Die Curven der Drehung deuten auf die Gegenwart eines Monohydrats $H_2SO_4 + H_2O$ oder $(HO)_4SO$ und eines Hydrats $(HO)_4SO + 3\,H_2O$. Bei der Salpetersäure scheint ein Hydrat H_3NO_4 zu existiren. Hier sind die Curven der Drehung und der Dissociation etwas weniger verschieden als bei der Schwefelsäure. Dafs bei den Halogenwasserstoffen die Molekulardrehung bei grofsen Verdünnungen sehr langsam zunimmt, bei kleinen Verdünnungen aber rasch, fafst der Verfasser gleichfalls als Widerspruch gegen die Dissociationstheorie auf. *Bdl.*

Spencer Umfreville Pickering. Notiz über die Brechungsindices und magnetischen Drehungen von Schwefelsäurelösungen [1]. — Die Beobachtungen von Perkin über das magnetische Drehungsvermögen verschiedener Schwefelsäurelösungen ergaben die Existenz zweier Knicke in der Curve bei 84° und 48 oder 58 Proc., die auf die Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4 + 4\,H_2O$ hinweisen. Der Verf. hat für die Brechungsindices von Schwefel-

[1]) Chem. Soc. J. 63, 99—103.

säurelösungen, welche van der Willigen (1868) bestimmt hat, Curven gezeichnet. Dabei ergeben sich drei deutliche Knicke bei 84 Proc., bei ca. 60 Proc. und bei 24 bis 30 Proc. Die beiden Knicke der Curve der magnetischen Drehung kehren also bei der Curve der Brechungsindices wieder. Dieselben Knicke ergeben sich aber auch bei Untersuchung der Curve des specifischen Gewichts resp. der Molekularvolumina. Allerdings sind dabei die Knicke bei 84 Proc. und 58 Proc. nicht besonders scharf. Das liegt aber nur daran, dafs in Folge der grofsen Anzahl von Beobachtungen sehr zahlreiche Knicke zur Beobachtung gelangen, die einander so beeinflussen, dafs keiner besonders scharf hervortritt. Wählt man von den Bestimmungen der Molekularvolumina nur diejenigen aus, welche bei ähnlichen Concentrationen gemacht sind, wie die Bestimmungen der Brechungsindices, so erhält man bei der Curvenzeichnung genau dieselben drei sehr scharf hervortretenden Knicke, wie bei den Curven der Brechungsindices. Die Curven der Dispersion zeigen keine deutlichen Knicke, weil die Dispersion sich wenig mit der Verdünnung ändert. *Bdl.*

Dampfspannung und Siedepunkt von Lösungen.

G. Guglielmo. Ueber eine Abänderung des Raoult'schen Gesetzes der Dampfspannungen über Lösungen [1]). — Es wird der Versuch gemacht, eine Herleitung des Raoult'schen Gesetzes für nicht zu concentrirte Lösungen zu geben. *R.*

H. Kronberg. Bestimmung der Molekulargröfse aus dem Verdunstungsvermögen [2]). — Weil durch eine gleiche Anzahl von Molekülen beliebiger gelöster Stoffe bekanntlich der Dampfdruck eines Lösungsmittels in gleicher Weise herabgesetzt wird, so schliefst Kronberg, dafs auch die von letzterem bedingte Verdunstungsgeschwindigkeit in analoger Weise beeinflufst wird. Er schlägt daher vor, als Methode zur Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung und mithin des Molekulargewichts einer gelösten Substanz, die betreffende Lösung neben einer Vergleichslösung in einen Exsiccator zu bringen und die bei gleicher Oberfläche verdampften Mengen des Lösungsmittels in Beziehung zu setzen. Ob und inwieweit dies Verfahren praktisch brauchbar ist, hat er indessen leider nicht untersucht. *R.*

---

[1]) Atti Linc. Rom. **2**, I, 290—295. — [2]) Monatsh. Chem. **14**, 24—27; Wien. Akad. Ber. **101**, II, 665.

H. Droop Richmond. Siedepunkte von Lösungen [1]. — Es wurden vom Verfasser die Siedepunkte verschieden concentrirter Chlornatriumlösungen aufs Neue bestimmt, da es sich gezeigt hatte, dafs die Angaben der Tabelle von Legrand (Ann. chim. phys. 59, 423) mit den Beobachtungen des Verfassers nicht übereinstimmten. Die zu untersuchende Lösung wurde in eine Flasche mit Bimssteinstückchen gefüllt; der doppelt durchbohrte Kork der Flasche enthielt eine 5 ccm-Pipette und ein Rohr mit seitlichem Ansatz, durch welches ein Thermometer so hineingesteckt werden konnte, dafs sich seine Kugel direct unter dem Ausflufs der Pipette befand. Es ergaben sich im Allgemeinen um 1° höhere Temperaturen als die von Legrand angegebenen. Die Siedepunkte stehen im directen Zusammenhang mit dem Molekular-Procentgehalt der Lösungen an Chlornatrium und die durch Addition von $\frac{\text{Molekularprocent}}{1,25}$ zu 100° berechneten Temperaturen stimmen mit den direct beobachteten überein. Die gesättigte Chlornatriumlösung entspricht annähernd der Formel $NaCl . 8H_2O$. *Br.*

C. Schall. Studien mit dem Beckmann'schen Siedeapparat [2]. — Das Carbodiphenylimid, $C{\equiv}(NC_6H_5)_2$, enthält zwei Doppelbindungen und zeigt aus diesem Grunde grofse Neigung zur Polymerisation. Hierauf werden auch gewöhnlich eine Anzahl von Erscheinungen zurückgeführt, die bei der Darstellung dieses Körpers beobachtet sind. Schall hat sich früher gleichfalls mit dem genaueren Studium des Carbodiphenylimids befafst und hat drei Modificationen (α, β, γ) desselben unterschieden. In vorliegender Abhandlung stellt er sich die Aufgabe, die Molekulargröfse dieser drei Körper in verschiedenen Lösungsmitteln mit Hülfe der Beckmann'schen Siedemethode zu bestimmen. Er findet, dafs sie alle in Aceton oder Essigsäureäthylester als einfache Moleküle existiren, in Benzol dagegen durchweg doppelte oder gar dreifache Moleküle bilden. In geschmolzenem Naphtalin zerfallen die Doppelmoleküle rasch nach Lösung der Substanz. Das chemische Verhalten der Carbodiphenylimide, z. B. ihr Additionsvermögen für Schwefelwasserstoff oder Blausäure, steht hiermit durchaus im Einklang, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll. Für das α- und β-Carbodi-p-tolylimid wurden ganz analoge Resultate gefunden. *R.*

G. Baroni. Die Beckmann'sche Siedemethode zur Bestimmung des Molekulargewichts [3]. — Es zeigte sich bei einer An-

---

[1]) Analyst 18, 142—144. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 145—154. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 263—277; II, 249—291.

zahl von Messungen, die mit Borsäure, Chlorkalium, Bromkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum in Wasser ausgeführt wurden, dafs die bei verschiedenen Concentrationen erhaltenen Molekulargewichte sich nicht regelmäfsig mit dem Salzgehalt der Lösungen änderten, sondern starken Schwankungen unterworfen waren. Baroni nahm deshalb besondere Rücksicht auf die Veränderlichkeit des Luftdruckes während der Versuchsdauer. Zu dem jedesmal abgelesenen Luftdruck wurde mit Hülfe der bekannten Tabellen der zugehörige Siedepunkt des reinen Wassers ermittelt. Die Differenz gegen die abgelesene Siedetemperatur der Lösung ergab dann die jeweilige Temperaturerhöhung. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen waren regelmäfsiger als ohne Anwendung der Barometercorrection. Es zeigte sich, dafs im Allgemeinen die Molekulargewichte mit steigender Concentration abnehmen, auch bei den Elektrolyten, die in wässeriger Lösung zu grofse Erhöhungen geben. *R.*

A. P. Parizek und O. Sule. Ueber einige Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei den Siedepunkten von Lösungen [1]. — Die Methode, nach welcher Parizek und Sule arbeiteten, war genau die von Beckmann beschriebene. Als neu erwähnen sie den Kunstgriff, dafs in die im Dampfmantel siedende Flüssigkeit einige Tropfen einer höher siedenden Substanz gebracht wurden, wodurch sie eine gröfsere Constanz der Temperatur im Versuchsgefäfs erzielten. Zunächst wurden die Säuren der Fettreihe in Benzollösung untersucht. Wie nach den seit lange bekannten Thatsachen zu erwarten war, constatirten sie einerseits den elektrolytischen Zerfall, andererseits die Zusammenlagerung von Molekülen bis zur fast vollständigen Doppelmolekülbildung in concentrirten Lösungen. Die Ester zeigten hingegen bei grofser Verdünnung Werthe, die dem normalen Molekulargewicht um so näher stehen, je höher der Siedepunkt derselben liegt. Ein Zusatz von Wasser zu Aethylalkohol verursacht anfangs keine Erhöhung des Siedepunktes, sondern im Gegentheil eine Depression; erst in höheren Concentrationen werden die Verhältnisse normal. Dafs dies einfach darin begründet ist, dafs die eigene Dampfspannung des Wassers sich zu der des Alkohols addirt und so zunächst eine Erhöhung des Dampfdruckes hervorruft, welche die Erniedrigung der Dampfspannung des Alkohols überwiegt, heben Parizek und Sule allerdings nicht hervor. Um analoge Versuche mit Methylalkohol anstellen zu können, mufste dessen molekulare Siedepunktserhöhung vorerst bestimmt werden. Es ergaben sich

[1] Ber. **26**, 1408—1412.

aus Messungen mit folgenden gelösten Substanzen die daneben verzeichneten Werthe:

Benzaldehyd, Δ_m	8,8
Anilin	9,9
Dimethylanilin	9,3

Directe Rechnung nach der van't Hoff'schen Formel unter Zugrundelegung der von Auwers bestimmten Verdampfungswärme ergab $\Delta_m = 8{,}71$. Durch eine Discussion wird als wahrscheinlichster Werth $\Delta_m = 9{,}20$ abgeleitet. Die Versuche mit Lösungen von Wasser und Methylalkohol zeigten nicht die gleichen Erscheinungen wie die äthylalkoholischen Lösungen, sondern ergaben normale Siedepunktserhöhungen (vermuthlich wegen der starken molekularen Constante und der grofsen Dampfspannung des Lösungsmittels selbst). Auch Aethylalkohol und Isopropylalkohol verhielten sich in Methylalkohol normal. Gleiche Messungen wurden mit Isopropylalkohol angestellt. Die Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung lieferte folgende Werthe:

Benzaldehyd. Δ_m	13,0
Anilin	12,9
Dimethylanilin	12,8
Mittelwerth angenommen	12,9

Wasser zeigte hier, wie zu erwarten, noch bedeutendere Unregelmäfsigkeiten als im Aethylalkohol. Eine weitere Reihe von Messungen sollte das Verhalten der Rhamnose in alkoholischen Lösungen klar stellen. Dafs dieselbe Alkoholate bildet, wurde aus einer starken Linksdrehung der alkoholischen Rhamnoselösungen bereits früher wahrscheinlich gemacht, indem Rhamnose in Wasser rechtsdrehend ist. Parizek und Sule erhielten durch graphische Extrapolation ihrer Resultate für verdünnte Lösungen das Molekulargewicht 206, welches dem Rhamnoseäthylat (210) und nicht der Rhamnose (182) entspricht. Auch in methylalkoholischer Lösung zeigten sich unzweifelhafte Gründe für die Annahme eines Rhamnosemethylats in der Lösung. Im Isopropylalkohol freilich schien eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf die Rhamnose nicht vorzuliegen, wie dies auch dem Umstande entspricht, dafs Rhamnose in isopropylalkoholischer Lösung rechtdrehend ist, wie in Wasser. *R.*

E. A. Schneider. Ueber das Verhalten der Kolloide in organischen Lösungsmitteln (Organosole) bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels[1]. — Als vorläufige erste Mittheilung wird über das Verhalten der kolloidalen Lösung des Silbers in

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 3, 78—79.

Aethylalkohol (Organosol, Ag[C_2H_5OH])[1]) bei der kritischen Temperatur des Aethylalkohols berichtet. Das Organosol wurde in eingeschmolzenen Röhrchen, die zur Hälfte oder zwei Drittel mit demselben angefüllt waren, im Dampfe von Amylbenzoat erhitzt, dessen Temperatur etwa 20° über der kritischen des Aethylalkohols liegt. Es zeigte sich Coagulation im Röhreninhalt; das Silber ballte sich zu einer röthlichbraunen Masse zusammen, die beim Erkalten des Alkohols sich nicht wieder löste. Beim Oeffnen der Röhre war ein schwacher Druck bemerkbar. Das Coagulum löste sich leicht in Wasser mit rother Farbe, die bald in ein schmutziges Gelbgrün überging. In analoger Weise sollen andere Organosole des Silbers untersucht werden. *Hz.*

W. Nernst. Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel[2]). — Die vorliegende Abhandlung enthält eine Erweiterung der bekannten Gesetze des osmotischen Druckes für den Fall, dafs das Lösungsmittel nicht aus einer einheitlichen Substanz, sondern aus einem Gemisch zweier Stoffe besteht. Die van't Hoff'sche Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck geht in eine ganz analoge Gleichung über, bei welcher jedoch die Verdampfungsarbeit der Zusammensetzung des Lösungsmittels entsprechend aus zwei Factoren besteht. Weiterhin wird auf Grund dieser Gleichung die Theorie des Beckmann'schen Siedeapparates für gemischte Lösungsmittel entwickelt; ein näheres Eingehen auf die betreffenden thermodynamischen Entwickelungen würde jedoch hier zu weit führen. Das Endergebnifs derselben ist, dafs unter gewissen allgemeinen Voraussetzungen der reciproke Werth der molekularen Siedepunktserhöhung eines Gemisches einfach additiv aus dem Procentgehalt und den reciproken molekularen Siedepunktserhöhungen der Componenten sich berechnet. *R.*

M. Roloff. Studien über die Verwendbarkeit des Beckmann'schen Siedeapparates[3]). — Der erste Theil der Arbeit enthält Messungen von Dampftensionen der wässerigen Lösungen nicht flüchtiger Stoffe. Weil die directe Beobachtung der Dampfdruckverminderung eines Lösungsmittels beim Zusatz von gelösten Substanzen wegen der Kleinheit derselben nur schwer und ungenau durchführbar ist, so empfiehlt es sich, statt dessen die Siedepunktsänderungen experimentell zu bestimmen und aus ihnen die Dampfdruckänderungen zu berechnen. Mittelst des Beckmann'schen Siede-

---

[1]) Ber. 25, 1164. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 1—6. — [3]) Daselbst, S. 7—27.

apparates wurden Lösungen von Chlorkalium in den Concentrationen von $^1/_2$ bis 20 g-Mol. pro Liter untersucht; die zu den Siedepunkten gehörigen Dampfdrucke wurden aus den Regnault'schen Tabellen entnommen. Die so ermittelten Dampfdruckerniedrigungen stimmen sehr gut überein mit den von Tammann und Dieterici durch directe Messung gefundenen Resultaten. Aus den Dampftensionen der Lösungen können auf Grund der van't Hoff'schen Gleichung die osmotischen Drucke berechnet werden. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Normalgehalte m der Lösung an Chlorkalium, in der zweiten die beobachtete Siedepunktserhöhung dT, in der dritten die molekularen Dampfdruckerniedrigungen $\frac{E}{m}$ (reducirt auf 760 mm) und in der vierten die osmotischen Drucke π. Weil zwischen dT und π eine von der Natur der gelösten Substanz gänzlich unabhängige Beziehung besteht, so gestattet die Tabelle für jede beliebige Lösung zu den gefundenen dT-Werthen sofort die entsprechenden π abzulesen.

m	dT	$\frac{E}{m}$	π in Atmosphären für $T = 373°$	m	dT	$\frac{E}{m}$	π in Atmosphären für $T = 373°$
0,5	0,056	3,039	3,23	8,0	0,964	3,228	56,15
1,0	0,104	2,825	5,98	9,0	1,092	3,243	63,62
1,5	0,165	2,994	9,96	10,0	1,223	3,257	71,15
2,0	0,214	3,033	13,02	11,0	1,356	3,270	78,75
3,0	0,343	3,110	20,20	12,0	1,489	3,292	86,45
4,0	0,467	3,146	26,89	13,0	1,623	3,301	91,41
5,0	0,589	3,171	34,11	14,0	1,757	3,306	102,90
6,0	0,712	3,192	41,38	15,0	1,892	3,310	112,30
7,0	0,838	3,211	48,73				

Die Gröfsen $\frac{E}{m}$ wachsen nicht stetig mit der Concentration an, sondern gehen durch ein Minimum hindurch. Dafs dieser Verlauf der Lösungstheorie entspricht, wird ausführlich nachgewiesen. Im zweiten Theile beschäftigt Roloff sich mit den Dampftensionen der Lösungen flüchtiger Stoffe. Die Verhältnisse liegen hier insofern anders als im vorigen Falle, weil auch der Partialdruck der gelösten Substanz in Rechnung zu setzen ist. Zur Ermittelung desselben war es nöthig, die quantitative Zusammensetzung des Dampfes zu bestimmen, was durchweg titrimetrisch geschehen konnte, da die gelösten flüchtigen Substanzen die Säuren: Ameisen-

säure, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure waren. Die gefundenen Resultate bestätigen — innerhalb der Fehlergrenzen — durchaus die von Nernst[1]) theoretisch für diesen Fall entwickelten Formeln. Im dritten Theile werden die gleichfalls von Nernst[2]) für den Fall gemischter Lösungsmittel abgeleiteten Beziehungen einer experimentellen Prüfung unterzogen. Es kamen zur Verwendung Auflösungen von Naphtalin in einem Benzol-Chloroform-Gemisch und von Borsäure und Chlorkalium in einem Essigsäure-Wasser-Gemisch. Auch hier war die Kenntnifs der Zusammensetzung des Dampfes erforderlich. Die abgesaugten und condensirten Dampfmengen wurden dazu im Falle Benzol-Chloroform mittelst des Pulfrich'schen Refractometers, im Falle Essigsäure-Wasser titrimetrisch untersucht. In Anbetracht der Unsicherheit vieler der in die Rechnungen eintretenden Zahlenfactoren kann die durch das Experiment gelieferte Bestätigung der Nernst'schen Formeln als durchaus genügend anerkannt werden. Besonderes Interesse verdient der gleichfalls untersuchte Specialfall, dafs die gelöste Substanz (Chlorkalium) in einem der beiden Lösungsmittel (Essigsäure-Wasser) fast unlöslich ist. Es ergiebt sich nämlich, dafs dann nur der Dampfdruck des Wassers direct erniedrigt wird, ganz unabhängig von der Menge der vorhandenen Essigsäure. Im vierten Theile wird eine Anzahl Messungen mit dem luftdicht verschlossenen und mit einem Manometer verbundenen Beckmann'schen Apparate beschrieben. Es konnte so direct die Aenderung des Siedepunktes mit dem äufseren Druck verfolgt werden. Die für Wasser erhaltenen Zahlen stimmen nahezu — freilich nicht vollständig — mit den Regnault'schen Beobachtungen überein. Werden zwei Beckmann'sche Thermometer in das Siedegefäfs eingesetzt, so gestattet die leichte Veränderbarkeit der Siedetemperatur im Apparate durch Erhöhung des Druckes eine bequeme Vergleichung der Thermometer in der Gegend des Siedepunktes der betr. Flüssigkeit. Auch als Temperaturbad von genau, stetig und allmählich zu variirender Temperatur dürfte sich ein in der angegebenen Weise modificirter Beckmann'scher Apparat in vielen Fällen empfehlen. *R.*

E. Sorel. Sur la déstillation de mélanges d'eau et d'alcool[3]). — Es hat sich herausgestellt, dafs die Tabelle von Gröning, welche die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Dämpfe siedender Wasser-Alkoholgemische von der Zusammensetzung der

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **8**, 110. — [2]) Daselbst **11**, 1. — [3]) Compt. rend. **116**, 693—695.

flüssigen Phase angiebt, zu falschen Resultaten führen kann. Der Verfasser führt dies zurück auf die kühlere Temperatur an den Wänden des Retortenhelmes oder Destilliraufsatzes, vermöge deren sich dort Flüssigkeit von anderer Zusammensetzung verdichtet und so die Constanz der Gasphase beeinflufst. Es werden daraufhin entsprechende Versuche angestellt und die Resultate mit der Gröning'schen Tabelle verglichen. *Bs.*

L. Marchis. Sur les mélanges d'éther et d'eau[1]. Der Siedepunkt des wasserhaltigen Aethers ist derselbe wie der des trockenen Aethers. Er ändert sich auch nicht, wenn so viel Wasser vorhanden ist, dafs zwei nicht mischbare Schichten auftreten und ist unabhängig von deren Mengenverhältnifs. Erst wenn die letzte Spur der ätherischen Schicht verschwunden ist, steigt der Siedepunkt rapide. *Bdl.*

F. R. Barrell, G. L. Thomas u. Sydney Young. Trennung von drei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation[2]. — Es wurde die Trennung von Methyl-, Aethyl- und Propylacetat durch fractionirte Destillation geprüft. Die aufgenommenen Curven ergeben, dafs die Trennung der mittleren Flüssigkeit von den beiden anderen schwierig ist. Man verfährt am besten so, dafs man zunächst zwei Fractionen herstellt, deren eine ganz frei von der höchst siedenden und deren andere frei von der niedrig siedenden Flüssigkeit ist. Die Fractionirung der binären Gemische erfolgt ohne Schwierigkeit. *Bdl.*

Kryoskopie.

R. Luther. Bemerkung über die Aenderung des Gefrierdrucks bei Lösungen[3]. — Man kann zur Bestimmung des Einflusses der Concentration auf den Gefrierpunkt zwei Wege einschlagen. Entweder man setzt das Factum der Erniedrigung der Gefriertemperatur bei Lösungen als bekannt voraus und wendet unmittelbar die diesbezüglichen Gleichungen an, d. h. die van't Hoff'sche Beziehung für die Aenderung des Gefrierpunktes durch die Auflösung von n Molekülen in N Molekülen des Lösungsmittels

$$\Delta T = \frac{n}{N}\,\frac{2\,T^2}{\lambda},$$

[1] Compt. rend. **116**, 388—390. — [2] Chem. News **68**, 255—256. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **12**, 526—528.

wo T die absolute Gefriertemperatur, λ die molekulare Schmelzwärme für L ist, und zweitens die Thomson'sche Formel für die Aenderung des Gefrierpunktes mit dem Druck

$$\lambda = \frac{T(\sigma - \tau)}{E} \frac{dp}{dT} M,$$

wo σ, τ die specifischen Volumina des Lösungsmittels und des Eises bedeuten. Innerhalb enger Grenzen kann das Differential $\frac{dp}{dT}$ durch die endlichen Differenzen $\varDelta P$ und $\varDelta T$ ersetzt werden, und man erhält

$$\varDelta P = M \frac{n}{N} \frac{2T}{(\sigma - \tau)} E.$$

Der zweite Weg besteht darin, dafs man genau wie van't Hoff einen umkehrbaren Kreisprocefs ausführt. Derselbe liefert eine hinsichtlich $\varDelta P$ quadratische Gleichung. Wird aber das quadratische Glied vernachlässigt (was hier annäherungsweise erlaubt ist), so erhält man identisch die obige Gleichung wieder. Ob sich diese Gleichung zur experimentellen Bestimmung des Molekulargewichts wird verwerthen lassen, ist nicht vorauszusehen, da bisher noch keine diesbezüglichen experimentellen Daten vorliegen. Weil aber die Differenz $(\sigma - \tau)$ im Allgemeinen nicht grofs ist, werden schon verdünnte Lösungen starke Gefrierdruckänderungen zeigen. Andererseits folgt hieraus auch, dafs bei experimenteller Bestimmung des Gefrierdruckes reiner Substanzen geringe Verunreinigungen einen sehr erheblichen Einflufs ausüben müssen. *R.*

H. C. Jones. Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischen Verbindungen[1]. — Jones hat seine Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnten Lösungen nach der bereits früher beschriebenen Methode fortgesetzt und auf folgende anorganische Substanzen ausgedehnt: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Ammoniumhydrat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat. Ueberall war Wasser das Lösungsmittel. Um zu verhüten, dafs etwaige Verunreinigungen desselben durch Ammoniak oder Kohlensäure einen Theil der zugesetzten Säuren oder Basen neutralisirten, wurde dem Wasser von vornherein je ein Tropfen der betreffenden Säure oder Basis zugesetzt, so dafs deutlich saure resp. alkalische Reaction eintrat. Eine erhebliche Dissociationsbeeinflussung der beim Versuche

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 623—656.

selbst zugesetzten Substanzen durch diese minimalen Mengen stand nicht zu befürchten. Die Concentrationsgrenzen der untersuchten Lösungen waren etwa 0,001 bis 0,1 g-Mol. im Liter. Die Resultate der Messungen hat Jones in Gestalt von Curven graphisch dargestellt. Es ergiebt sich aus denselben, dafs fast durchweg die Gefrierpunktserniedrigung eine annähernd lineare Function der Concentration ist, allerdings mit verschiedener Neigung gegen die Abscissenaxe. Die aus den Gefrierversuchen berechneten Dissociationsgrade stimmen mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch sich ergebenden im Grofsen und Ganzen überein. Dafs letztere für die Säuren und Basen durchweg etwas gröfser sind, glaubt Jones dadurch erklären zu können, dafs die von Kohlrausch für μ_∞ angenommenen Werthe zu klein sind, und dafs aufserdem seine Zahlen sich auf 0° beziehen, die von Kohlrausch aber auf 18°. Für die Carbonate sind die Zahlen von Jones dagegen gröfser, was seinen Grund möglicher Weise in der hydrolytischen Dissociation dieser beiden Salze hat. Eigenthümliche Verhältnisse constatirte Jones bei einer Anzahl von organischen Körpern, die in wässerigen Lösungen von etwa der gleichen Concentration untersucht wurden, wie die oben erwähnten anorganischen Stoffe. Für nicht elektrolytisch dissociirte Substanzen, wie Rohrzucker, wäre zu erwarten gewesen, dafs die molekulare Gefrierpunktsdepression constant den normalen Werth zeigt. Dies ist indessen keineswegs der Fall. Die beobachtete Constante nimmt mit der Concentration ab bis zum Normalgehalte von etwa 0,1 g-Mol. pro Liter. Für verdünntere Lösungen findet dann neuerdings ein erhebliches Ansteigen statt. Den Grund hierfür in etwa beigemengten Verunreinigungen zu suchen, war nicht möglich, da reinster Zucker, aus zwei verschiedenen Quellen bezogen, genau gleiche Resultate ergab. Auch eine Invertirung desselben in den verdünnten Lösungen war ausgeschlossen, weil analoge Zahlen mit Dextrose, die nicht mehr invertirbar ist, erhalten wurden. Die Möglichkeit, dafs irgend welche Versuchsfehler vorlagen, schien gleichfalls nicht zutreffend, zumal da auch andere organische Substanzen ein gleiches Verhalten zeigten und eine neuerdings ausgeführte Serie Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnten Chlorkaliumlösungen genau dieselben Zahlen ergaben, wie früher. Jones nimmt daher an, dafs ein innerer Grund für das Verhalten des Rohrzuckers vorliegt, und glaubt denselben im Anschlufs an die Untersuchungen von Arrhenius in einer Anziehungswirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu finden. Die molekulare Gefrierpunkts-

erniedrigung durch Dextrose stimmt für die verdünntesten Lösungen sehr genau mit der durch Rohrzucker hervorgerufenen überein. Das Minimum wird hier ebenfalls sehr nahe bei 0,1 normal erreicht. Sowohl bei Zunahme wie bei Abnahme der Concentration findet von hier aus ein gleichmäſsiges Anwachsen der molekularen Depression statt. Ein etwas abweichendes Verhalten zeigen Harnstoff, Aethylalkohol und Propylalkohol. Hier nimmt von der äuſsersten Verdünnung an die Constante mit wachsender Concentration gleichfalls ab, bis sie bei etwa 0,1 normal den minimalen Werth erlangt. Diesen behält sie dann aber bei weiter zunehmender Concentration nahe unverändert bei. Phenol und die Säuren (Essigsäure, Bernsteinsäure) lassen die Abnahme der Constante mit wachsender Concentration gleichfalls erkennen, doch ist hier kein Minimum vorhanden. Dasselbe wird wahrscheinlich durch den Einfluſs der elektrolytischen Dissociation überdeckt. Für die beiden letztgenannten Säuren wurden die Dissociationsgrade berechnet und es konnten die Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald hier zum Vergleich herangezogen werden. Die aus letzteren abgeleiteten Dissociationsgrade waren durchweg kleiner als die von Jones gefundenen. — Jones hat sich weiterhin die Aufgabe gestellt, den normalen Werth der molekularen Gefrierpunktsdepression in Wasser zu ermitteln. Hierzu schienen die Versuche mit Harnstoff und den Alkoholen geeignet, wo diese Depression ja bei höheren Concentrationen thatsächlich — wie eigentlich bei normalem Verlauf zu erwarten ist — constant bleibt. Es ergaben sich aus den entsprechenden Messungen folgende Mittelwerthe:

Harnstoff	1,8882
Aethylalkohol	1,8761
Propylalkohol	1,8775

Nach der Formel von van't Hoff berechnet Jones unter Zugrundelegung der von Bunsen zu 79,7 Cal. bestimmten latenten Schmelzwärme den Werth 1,87, was mit den obigen experimentell gefundenen Zahlen in befriedigender Weise übereinstimmt. *R.*

Sp. U. Pickering. Die Gefrierpunkte von Chlornatriumlösungen[1]. — Pickering wendet sich gegen die Schluſsfolgerungen, die Jones[2]) aus einigen Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnten Chlornatriumlösungen gezogen hatte. Im Gegensatz zu Pickering, welcher die Gefrierpunktscurve des Chlornatriums als eine aus verschiedenen Aesten bestehende discontinuirliche Curve dargestellt hatte, war Jones auf Grund seiner Messungen zu dem Resultate

---

[1]) Ber. 26, 1221—1227. — [2]) Daselbst, S. 547.

gelangt, dafs die Curve einen einheitlichen Zug ohne Knicke aufweist, und hatte sich dabei auf die Uebereinstimmung seiner Ergebnisse mit den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch gestützt. Pickering unterzieht nunmehr die Zahlen von Jones einer mathematischen Neubearbeitung und findet, dafs die Jones'sche Gefrierpunktscurve sehr wohl Knicke zeigt und zwar bei den Concentrationen 0,19 m (m = g-Mol. pro Liter) zwischen 0,01 und 0,02 m und wahrscheinlich zwischen 0,03 und 0,04 m. Nach seinen eigenen Messungen fand Pickering Knicke bei 0,21 m, bei 0,016 und bei 0,035 m, also an ungefähr denselben Stellen. In der Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Jones mit den von Kohlrausch berechneten elektrischen Leitfähigkeiten liegt nach Pickering kein Grund, irgend welchen Zweifel an dem Vorhandensein dieser Knicke aufkommen zu lassen. Denn einmal hält er die Uebereinstimmung nicht für scharf erwiesen, jedenfalls nicht für besser als die seiner eigenen Zahlen mit denen von Kohlrausch, und dann wäre immer erst noch nachzuweisen, dafs die Leitfähigkeitscurve vollkommen continuirlich verläuft. Gegenwärtig scheint indessen nach seiner Meinung nicht viel Aussicht dazu vorhanden zu sein, „denn die vorhandenen Werthe für die Leitfähigkeit, sowohl bei Chlornatrium wie auch bei anderen Substanzen, weisen sehr deutlich auf das Vorhandensein von Knicken hin, obgleich sie im Allgemeinen zu spärlich sind, als dafs sie eine Bestimmung der genauen Lage derselben gestatteten". Eine nähere Begründung dieser Behauptung giebt Pickering indessen nicht. *R.*

H. C. Jones. Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium[1]). — Der Aufsatz enthält eine Antwort auf die im Vorstehenden referirte Kritik seiner Resultate durch Pickering. Er vertheidigt zunächst seine Art und Weise der graphischen Darstellung für die Messungsergebnisse, der Pickering vorgeworfen hatte, dafs sie unzweckmäfsig sei und nur deshalb die Knicke nicht zum Ausdruck brächte. Jones weist darauf hin, dafs die Knicke folglich nicht nothwendig aus den experimentellen Ergebnissen sich herleiten, sondern erst durch die Besonderheit der Curvendarstellung herausconstruirt scheinen. Er wirft Pickering vor, bei der Construction der Curvenstücke 1. mindestens einige falsche Punkte mit einbezogen zu haben, und 2. bei der Auswahl der Punkte willkürlich vorgegangen zu sein. Er liefert dann eine neue graphische Darstellung seiner Curve in analoger Weise,

[1]) Ber. 26, 1633—1639.

wie dies von Pickering geschehen ist, und findet dabei wiederum einen vollkommen einheitlichen Curvenzug. Jones weist ferner nach, dafs die Pickering'schen Zahlen keinerlei Uebereinstimmung mit den Messungen von Kohlrausch aufweisen, und dafs eine bessere Uebereinstimmung, als die, welche zwischen den letzteren und seinen eigenen Resultaten vorliegt, nicht wohl erwartet werden kann. Die allgemeinen Gesichtspunkte, die Pickering gegen die elektrolytische Dissociationstheorie ins Feld geführt hatte, weist er als gänzlich unbegründet zurück. Ein Eingehen auf die näheren Einzelheiten der Debatte, besonders in Betreff der Fehlergrenzen, würde zu weit führen. *R.*

Sp. U. Pickering. Die Gefrierpunkte von Natriumchloridlösungen[1]). — Pickering hält trotz der Entgegnung von Jones daran fest, dafs derselbe seine Curven in unzweckmäfsiger Weise aufgezeichnet und darum keine Knicke bemerkt habe. Er vertheidigt sich gegen den Vorwurf, willkürlich verfahren zu sein, indem er constatirt, dafs sein Nachweis der Knicke nicht auf der graphischen Darstellung, sondern auf der arithmetischen Curvenberechnung beruht. Dafs die neue Curve von Jones einen continuirlichen Curvenzug bildet, will er durchaus nicht als Beweis für die Abwesenheit von Knicken gelten lassen, indem die graphische Zeichnung von Jones dieselben in Folge des zu kleinen Mafsstabes noch nicht zum Ausdruck bringen würde. Auch dafs Jones die Genauigkeit seiner Resultate anzweifelt, soll nach Pickering kein Argument gegen die Hydrattheorie sein, indem die Zuverlässigkeit der Jones'schen Messungen und die Einheitlichkeit des daraus abgeleiteten Curvenzuges dadurch keineswegs erwiesen wird. *R.*

E. H. Loomis. Ueber ein exacteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen[2]). — Loomis weist darauf hin, dafs die bisher ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen von Lösungen noch mit so erheblichen Versuchsfehlern behaftet scheinen, dafs eine Verwerthung derselben zu theoretischen Erörterungen ziemlich illusorisch ist. Er hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, durch eine gründliche experimentelle Durcharbeitung der Gefrierpunktsmethode den schädlichen Einflufs der Fehlerquellen nach Möglichkeit zu eliminiren. Eine Hauptunsicherheit beruhte auf der Beeinflussung der Temperatur eines Gemisches von Eis und Wasser durch die Temperatur der Umgebung, indem sowohl die Einstrahlung wie die Ausstrahlung die thatsächlich

[1]) Ber. 26, 1977—1979. — [2]) Daselbst, S. 797—801.

beobachtete Temperatur mit ganz erheblichen Fehlern behaften kann. Auch die Menge des ausgeschiedenen Eises, die Feinheit desselben, die Umrührungsgeschwindigkeit u. s. w. sind von wesentlichem Einfluſs und wurden bisher nicht genügend berücksichtigt. Die Einzelheiten der von Loomis angegebenen experimentellen Vorsichtsmaſsregeln lassen sich nicht in Kürze wiedergeben, da ja das Grundprincip seines Verfahrens eben in einer präcisen Durchprüfung auch der scheinbar unwesentlichsten Umstände beruht. Wenn die Gefrierpunkte von *Lösungen* bestimmt werden sollen, so kommt noch der Umstand störend hinzu, daſs ja beim Ausfallen von Eis die Concentration sich mehr oder weniger ändert. Loomis konnte diese Fehlerquelle natürlich nicht absolut vermeiden, eingeschränkt wurde ihr Einfluſs aber nach Möglichkeit dadurch, daſs er nur Spuren von Eis ausfallen lieſs und den Gefrierproceſs sodann unterbrach. Er theilt die Resultate einiger vorläufiger Messungen an Lösungen von Kochsalz, Rohrzucker, Bittersalz, Alkohol, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Harnstoff mit. Weitere Mittheilungen sollen demnächst folgen. *R.*

H. C. Jones. Ueber den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen[1]). — Jones hat sich bemüht, die Methode der Gefrierpunktsbestimmungen soweit zu verfeinern, daſs auch die Resultate für ganz verdünnte Lösungen noch zuverlässig bleiben. Er verbesserte zunächst die Temperaturablesungen durch Anwendung eines direct in $^1/_{1000}$ Grade eingetheilten Beckmann'schen Thermometers, das mit Hülfe eines Fernrohres noch die Ablesung von $^1/_{10000}{}^0$ gestattete. Die ganze Scala desselben umfaſste allerdings nur 0,6°. Für concentrirte Lösungen kam ein gewöhnliches Beckmann'sches Thermometer (in $^1/_{100}{}^0$ getheilt) zur Verwendung. Das Volumen der gefrierenden Lösung wurde möglichst groſs genommen (1 Liter), um die Wirkung unregelmäſsiger Wärmestrahlungen nach Möglichkeit abzuschwächen. Das aus Glas bestehende Gefriergefäſs befand sich von einem Luftmantel umgeben in einem Zinkcylinder, der seinerseits in die Kältemischung eintauchte. Besondere Sorgfalt wurde auch auf die Constanz der Rührung verwendet. Betreffs der weiteren Einzelheiten der Versuchsanordnung muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Als gelöste Substanzen benutzte Jones die Chloride des Natriums, Kaliums und Ammoniums in Concentrationen von etwa 0,001 bis 0,5 g-Mol. im Liter, die Gefrierpunktserniedrigungen von 0,0037 bis etwa 1,5° bedingten. Es ergab sich, daſs bei diesen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 110—116.

grofsen Verdünnungen alle drei Salze fast identisch die gleichen Dissociationsgrade aufwiesen; bei höheren Concentrationen dagegen sind bekanntlich merkbare Unterschiede hierin vorhanden. Mit den von Kohlrausch aus den Leitfähigkeiten und von Noyes aus den Löslichkeiten berechneten Werthen stimmen die Resultate von Jones gut überein. Die Gefrierpunktscurve, welche die Beziehung zwischen Normalgehalt und Gefrierpunktserniedrigung zum Ausdruck bringt, stellt eine fast vollkommen gerade Linie dar. Den Pickering'schen Knicken entsprechende Singularitäten weist sie durchaus nicht auf. Dafs die Pickering'schen Zahlen von den seinigen abweichen, schreibt Jones den ungünstigeren Versuchsbedingungen zu, unter denen Pickering arbeitete. *R.*

H. C. Jones. Zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen[1]). — Die Arbeit enthält im Wesentlichen eine nochmalige Mittheilung der Resultate, die bereits in der vorstehend referirten Abhandlung publicirt wurden. An dieselbe schliefst Jones eine eingehende Discussion der abweichenden Zahlen Pickering's an. Indem Jones von der Richtigkeit seiner Zahlen ausgeht, denen er einen Versuchsfehler von 0,0005° zugesteht, berechnet er den aus der Abweichung von denselben sich ergebenden Minimalfehler Pickering's. Derselbe beträgt in manchen Fällen bis 53,8 Proc. des wahren Werthes. Weiterhin theilt Jones mit, dafs er seine Untersuchungen auch auf Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorzink, Chlorcadmium und Cadmiumnitrat ausgedehnt habe, und dafs die erhaltenen Resultate, die demnächst eingehend publicirt werden sollen, mit den Leitfähigkeitsmessungen gut übereinstimmen und keinerlei Anhaltspunkte für eine Interpretation zu Ungunsten der Dissociationstheorie ergeben. *R.*

Sp. U. Pickering. Darstellung zweier vorausgesagter Salpetersäurehydrate[2]). — Werden die von Berthelot und von Thomsen für die Lösungswärme der Salpetersäure in Wasser erhaltenen Zahlen als Ordinaten des Procentgehaltes an HNO_3 aufgetragen, so ergeben die Curven einen scharfen Knick bei dem Gehalte von 53,85 Proc. HNO_3, was der Zusammensetzung des Hydrates $HNO_3, 3H_2O$ entspricht. In ähnlicher Weise zeigten die Curven der von Kolb bestimmten specifischen Gewichte wässeriger Salpetersäure zwei Knicke bei 53 Proc. und bei 78 Proc. HNO_3. Auch dies deutet auf die Existenz von Hydraten der Form $HNO_3, 3H_2O$ resp. HNO_3, H_2O. Pickering wandte sein bereits ver-

[1]) Ber. **26**, 547—553. — [2]) Chem. Soc. J. **63**, 436—443.

schiedentlich zur Auffindung von Hydraten benutztes Mittel, die Gefrierpunktscurve, auch hier an. Es gelang ihm thatsächlich, den Procentgehalten 53,85 und 78,02 entsprechende Knicke auf derselben nachzuweisen. Ferner konnte er durch Auskrystallisiren der geeigneten Lösungen die Hydrate selbst in fester Form und in befriedigender Reinheit erhalten. Der Schmelzpunkt des Monohydrates ist — 45°, derjenige des Trihydrates — 18,2°. Pickering führt an, dafs es ihm bereits bei der Schwefelsäure gelungen ist, ein bisher unbekanntes Hydrat $H_2SO_4, 4H_2O$ auf Grund seiner Gefrierpunktsmessungen vorauszusagen und dann auch thatsächlich rein darzustellen. *R.*

Sp. U. Pickering. Die Hydrate der Hydroxyde von Natrium, Kalium und Lithium[1]. — Da die Untersuchungen von Pickering über die Gefrierpunkte wässeriger Schwefelsäurelösungen vielfach deswegen Mifstrauen begegneten, weil die Zahl der verschiedenen aufgefundenen Hydrate (ca. 20) ein wenig grofs ist, so führte Pickering ähnliche Messungen auch an anderen Lösungen durch, die mehrere Hydrate bilden können. Beim Natriumhydroxyd erhielt er sogar verhältnifsmäfsig, d. h. innerhalb der Grenzen von $1H_2O$ bis $7H_2O$, noch mehr Hydrate als bei der Schwefelsäure, nämlich acht. Die Hydrate sind nicht allein dadurch charakterisirt, dafs ihrem Existenzbereich scharf gegen einander abgesetzte (durch die bekannten „Knicke") getrennte Curvenstücke auf der Gefrierpunktscurve entsprechen, sondern Pickering giebt auch an, dafs sie in wohl definirtem Zustande krystallisirt erhalten wurden. Von + 192° bis 60° fällt aus den Lösungen wasserfreies Natron aus. Das Monohydrat $NaOH.H_2O$ hat den Gefrierpunkt 64,3° und wurde bis zu 4,5° abwärts verfolgt. Das Dihydrat $NaOH.2H_2O$ schmilzt bei 12,5°. Die übrigen Hydrate waren die folgenden: $NaOH.3,1H_2O$ (2,73°), $NaOH.3,5H_2O$ (15,55°), $NaOH.4H_2O.(\alpha)$ (7,57°), $NaOH.4H_2O.(\beta)$ (— 1,70°), $NaOH.5H_2O$ (— 12,22°), $NaOH, 7H_2O$ (—23,51°). Das Hydrat $NaOH.3,1H_2O$ soll ein complexes Hydrat sein, wie solche auch bei der Schwefelsäure beobachtet wurden. Für wahrscheinlich hält Pickering die Formel: $8(NaOH.3H_2O) + (NaOH, 4H_2O)$. Sehr eigenthümlich ist es ferner, dafs zwei als ganz verschieden charakterisirte Hydrate mit $4H_2O$ erhalten wurden. Beim Kaliumhydroxyd fand Pickering nicht ebenso complicirte Verhältnisse. Aufser dem bekannten $KOH, 2H_2O$ entdeckte er nur noch ein Hydrat mit H_2O (Schmelzpunkt 143°) und eins mit $4H_2O$ (Schmelzpunkt — 32,7°).

[1] Chem. Soc. J. 63, 890—909; Chem. News 67, 249.

Die Gefrierpunktscurve des Lithiumhydroxydes liefs nur ein Hydrat mit einem Molekül Wasser erkennen. [Es ist schon von anderer Seite mehrfach darauf hingewiesen worden, dafs den Pickering'schen Messungen in Folge mehrerer Fehlerquellen nicht das Vertrauen entgegengebracht werden darf, das er selbst dafür in Anspruch nimmt. Es bleibt daher vorerst noch abzuwarten, ob die Existenz der zahlreichen Natriumhydrate auch durch andere Experimentatoren bestätigt wird; d. Ref.] *R.*

W. Meyerhoffer. Die Knicke der Hydrattheorie[1]. — Meyerhoffer sucht den Streit um die Knicke in den Gefrierpunktscurven, die von Pickering behauptet, von Anderen aber bestritten werden, durch den Nachweis zu schlichten, dafs aus thermodynamischen Gründen sich die Unmöglichkeit der Existenz von Knicken herleiten läfst. Die Gefrierpunktscurve ist nichts anderes als eine Löslichkeitscurve, und zwar diejenige des Eises in dem Salz. Es folgt dies daraus, dafs sie allen Bedingungen einer Löslichkeitscurve durchaus genügt, wie Meyerhoffer im Einzelnen ausführt. Als solche kann sie aber Knicke nur da aufweisen, wo der feste Bodenkörper (hier das Eis) seine Natur ändert, z. B. in eine enantiotrope Modification übergeht, oder die Zahl seiner Krystallwassermoleküle ändert. Es wäre also für die Möglichkeit eines Knickes nothwendige Bedingung, dafs das Eis seinen Zustand ändert. Diese Aenderung könnte dann aber nur von der Temperatur und nicht von der Natur des Salzes abhängen und folglich müfsten die Knicke bei allen Salzlösungen an derselben Stelle zu finden sein. Auch die Gröfse des Knickes müfste stets die gleiche bleiben, da sie nur durch die Energie- und Volumdifferenz der beiden Eismodificationen bedingt ist. Dafs derartige Knicke in der That existiren, z. B. der bekannte Tripelpunkt des Wassers, ist seit lange erwiesen, doch können die Pickering'schen vermeintlichen Curvenunstetigkeiten nicht mit ihnen in eine Linie gestellt werden. *R.*

Br. Pawlewski. Theorie der Lösungen[2]. — Die Arbeit befafst sich weniger mit der Theorie der Lösungen, als mit der Frage, ob das Gemisch zweier fester Stoffe unter Umständen einen soweit erniedrigten Schmelzpunkt haben kann, dafs dasselbe bei „atmosphärischer Temperatur“ flüssig ist. Die Frage wird bejaht und an einer Anzahl von Beispielen wird die Existenz solcher flüssiger Gemische erwiesen. Die Schmelzcurven beider reinen

---

[1]) Ber. 26, 2475—2478. — [2]) Anz. d. Akad. d. Wissensch. Krakau 1893, 180—182; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 1016.

Componenten bei wachsendem Zusatz der anderen müssen nach Pawlewski gerade Linien sein (?), die sich in einem ausgezeichneten Punkte schneiden. Er versucht den letzteren — anscheinend auf dem Mifsverständnifs einer Stelle im Ostwald'schen Lehrbuche fufsend — additiv aus den molekularen Depressionen beider Componenten zu berechnen. Die Versuche bestätigen die Rechnungen, weil für die Molekulardepression jeder Substanz die im betreffenden Falle geeignetste — von Fall zu Fall wechselnde — Depressionsconstante eingeführt wird. Als sehr wesentlich hebt Pawlewski die Bemerkung hervor, dafs, im Falle der Schnittpunkt der beiden Schmelzpunktscurven unter der atmosphärischen Temperatur liegt, nicht nur eine einzige flüssige Mischung beider Componenten existirt, sondern dafs auch das procentische Verhältnifs derselben innerhalb gewisser Grenzen variiren kann, was sich doch eigentlich von selbst verstehen dürfte. *R.*

R. Engel. Ueber den Zusammenhang zwischen der Fällung der Chloride durch Salzsäure und der Gefrierpunktserniedrigung[1]). — Wie Engel gezeigt hat, ist — in einer Anzahl von Fällen wenigstens — die Regelmäfsigkeit zu constatiren, dafs aus den bei 0° gesättigten Lösungen einwerthiger Chloride 1 g-Mol. derselben durch 1 g-Mol. Salzsäure ausgefällt wird, während im Falle zweiwerthiger Chloride dazu 2 g-Mol. Salzsäure erforderlich sind. In der vorliegenden Arbeit theilt derselbe mit, dafs, wie eine Anzahl Versuche bei 13° und 75° ergaben, die gleichen Beziehungen auch bei anderen Temperaturen bestehen bleiben. Er stellte weiterhin fest, dafs zur Ausfällung eines Gramm-Moleküls Cupri-Ammoniumchlorid, ($CuCl_2 2NH_4Cl$), das also 4 Atome Chlor enthält, aus der gesättigten Lösung auch 4 g-Mol. Salzsäure nothwendig waren. [Diese Beziehungen können nur ganz annähernd richtig sein. Dafs sie in manchen Fällen vollständig versagen, beweist schon das von Engel selbst angeführte Beispiel des Natronhydrats, das aus den gesättigten Lösungen von Natriumchlorid, -bromid und -jodid nur je $1/2$ g-Mol. ausfällt.] Bei den molekularen Gefrierpunktsdepressionen glaubt Engel die Regelmäfsigkeit festzustellen, dafs, während die Depression bei den einwerthigen Chloriden für alle Concentrationen nahezu die gleiche bleibt, dieselbe bei den zweiwerthigen Salzen mit der Concentration ansteigt und den doppelten Werth der vorigen erreicht. Bei dem vierwerthigen Salze nähert sie sich ebenso dem vierfachen Werthe der Depression der einwerthigen Verbindungen. Dieselbe Regel läfst sich noch

[1]) Compt. rend. **117**, 485—488.

in folgender anderen Form darstellen: beim Gefrierpunkt einer gesättigten Lösung ist das Product aus der Anzahl der auf ein Salzmolekül entfallenden Wassermoleküle und der Gefrierpunktsdepression constant. Diese Constante ist für alle einwerthigen Salze dieselbe. Für die zweiwerthigen Chloride hat sie den doppelten Werth. Die Richtigkeit dieser Regel weisen die Zahlen folgender Tabelle nach:

	Wassermoleküle	Gefrierpunkt	Product
NH_4Cl	12,4	15,5	19,2
KCl	16,6	11,4	18,9
KJ	8,5	22	18,7
NaBr	8,1	24	19,4
NH_4J	6,4	27,5	17,6
$SrCl_2$	22,9	17	38,9
$CaCl_2$	10,7	37	39,6

Beim Gefrierpunkt gesättigter Lösungen der erwähnten Salze (dem kryohydratischen Punkte) besteht also demnach eine bemerkenswerthe Beziehung zwischen der Löslichkeit der Salze und dem Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Elemente, die Engel in einer späteren Mittheilung näher auseinanderzusetzen verspricht. *R.*

K. Prytz. Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit Gasen[1]). — Ein in Centigrade getheiltes Thermometer wurde mit mehreren Schichten reinen Eises wie bei den gewöhnlichen Nullpunktsbestimmungen umgeben. Ein Gas wurde sodann in verschiedenen Richtungen durch die Eisschichten gesandt, wodurch sehr bald eine Sättigung des dem Eise anhaftenden Wassers mit Gas erfolgte. Der Gefrierpunkt der entstandenen Lösungen liegt tiefer als derjenige des Wassers und somit fand eine Depression der Thermometereinstellung statt, die sich sehr schnell mit genügender Constanz und Sicherheit herstellte. Weil Uebersättigungen und Ueberkältungen in Folge der Anordnung der Versuche ausgeschlossen waren, und nur auf Constanz des äufseren Druckes geachtet werden mufste, so waren die Messungen verhältnifsmäfsig ohne grofse Schwierigkeiten durchzuführen. Prytz leitete die theoretischen Beziehungen, welche für den vorliegenden Fall gelten,

[1]) Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. Kjövenhaven 1893, 151—161, 274. Ref.: Ann. Phys. Chem. 17, 815.

auf Grund bekannter thermodynamischer Principien ab. Er entwickelt die vollständige Theorie der Gefrierpunktserniedrigung für schwache und starke Lösungen flüchtiger (d. h. also auch im Dampfraum in merklicher Menge enthaltener) Stoffe. Die nach den Formeln berechneten Depressionen stimmen sehr gut mit den experimentell gefundenen Werthen überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	Depression	$\frac{dT}{dP}P_0$	
		beobachtet	berechnet
Kohlensäure	0,146	0,156	0,158
Stickoxydul	0,105	0,115	0,116
Schwefelwasserstoff . . .	0,382	0,392	0,377 (?)
Methylchlorid	0,199	0,209	—
Leuchtgas	0,008	0,018	—
Stickstoff	0,0010	0,0089	0,0095
Sauerstoff	0,0020	0,0119	0,0117
Atmosphärische Luft . .	—	—	0,0099

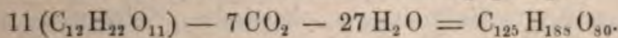
Die erste Colonne enthält die beobachteten, auf 760 mm Druck reducirten und sich folglich auf den thermometrischen Nullpunkt beziehenden Depressionen. Diese sind in der zweiten Colonne durch Addition von 0,0099° (dem Gefrierpunkt der gesättigten Lösung atmosphärischer Luft) auf den absoluten Gefrierpunkt des Eises reducirt. Die dritte Colonne enthält die theoretisch berechneten absoluten Depressionen. Die Nichtübereinstimmung im Falle des Schwefelwasserstoffs scheint ihren Grund in der Ungenauigkeit des von Schönfeld und Carius bestimmten Absorptionscoëfficienten zu haben. *R.*

A. Ghira. Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen[1]). — Die Acetate wurden hergestellt, indem die sorgfältig gereinigten Basen mit der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt wurden. In wässeriger Lösung zeigten alle Acetate — wie auch zu erwarten war — in fast vollständigem Maſse die hydrolytische Dissociation, mithin nahezu die doppelte Gefrierpunktserniedrigung. In Benzollösung verhielten sich einige Acetate normal, z. B. diejenigen des Pyridins, Nicotins, Chinolins. Andere, wie die des Diäthylanilins, gaben zu groſse oder, wie die des Diisoamylamins und Diisobutylamins, zu kleine molekulare Depressionen. Das Anilinacetat verhielt sich in wässeriger Lösung genau

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 187—191; Gazz. chim. ital. 23, II, 341—346.

wie die übrigen, in Benzollösung aber wie ein Gemisch aus Anilin, das normale Depressionen giebt, und Essigsäure, die bekanntlich stark zu Doppelmolekülen polymerisirt wird, also nur etwa die halbe Erniedrigung hervorruft. In einer zweiten Abhandlung[1]) setzt Ghira die Mittheilung seiner Resultate fort. Die Acetate des Diäthylamins, Triäthylamins, Piperidins und Coniins zeigen ein ähnliches Verhalten in Benzol wie Diisoamylamin; in Wasser gab Piperidinacetat nahezu normale Werthe. Dafs übrigens, wie Ghira vermuthet, eine Beziehung zwischen der Gefrierpunktsdepression der Basen und ihrer Stärke besteht, scheint nicht weiter überraschend. *R.*

A. Sabanejew und J. Antuschewitsch. Kryoskopische Untersuchungen von Caramel[2]). — Das Caramel wurde durch Erhitzen von Rohrzucker im Luftbade bei 190 bis 200° gewonnen, unter Zusatz von wenig Salzsäure in Wasser gelöst und einer mehrtägigen Dialyse unterworfen. Die nachdem durch Abdunsten der Lösung gewonnene Substanz hatte bei der kryoskopischen Bestimmung ein Molekulargewicht von 2621 bis 2753. Auch durch mehrfache Fällung mit Alkohol aus wässeriger Lösung erhaltenes Caramel wurde untersucht. Auf Grund der Elementaranalyse gaben Sabanejew und Antuschewitsch dem Caramel die Formel $C_{125}H_{188}O_{80}$, welcher das hohe Molekulargewicht entsprechen würde. Seiner Bildung aus Rohrzucker unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasser würde die Gleichung genügen:



$$11\,(C_{12}H_{22}O_{11}) - 7\,CO_2 - 27\,H_2O = C_{125}H_{188}O_{80}.$$

In der Wärme und im Lichte wird das Caramelmolekül in wässeriger Lösung unter gleichzeitiger Wasseraufnahme zerlegt. Bei der Gährung dialysirter Lösungen dagegen entstehen kleinere Moleküle unter Abspaltung von Wasser. Das Caramelen von Gélis ist dialysirtes Caramel, das in der Wärme zersetzt ist; Graham's Caramel das Product einer besonderen Gährung des dialysirten Caramels. *R.*

Felice Garelli e Adolfo Ferratini. Il fenantrene quale solvente nelle determinationi dei pesi molecolari col metodo di Raoult[3]). — Die Verfasser untersuchen die kryoskopischen Eigenschaften des Phenanthrens als Lösungsmittel und machen eine Reihe Versuche mit gelösten Substanzen, bei denen sich ein normales Verhalten, d. h. weder Dissociation, noch Polymerisation,

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **2**, II, 173—175; Gazz. chim. ital. **23**, II, 598—600. — [2]) Ber. **26**, Ref. 367 aus J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 23—31. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. **2**, I, 275—281.

noch Ausscheidung fester Lösungen erwarten liefs. Naphtalin, Diphenylamin, Thymol, Stilben, m-Dinitrobenzol und n-Methylcarbazol zeigen normales Verhalten und geben sehr nahe die gleiche molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Sehr starke Abweichungen werden dagegen z. B. bei Benzoësäure gefunden, welche ein viel zu hohes, mit der Concentration ansteigendes Molekulargewicht ergiebt, also vermuthlich weitgehend polymerisirt ist. *Bs.*

F. Garelli. Ueber das kryoskopische Verhalten der Substanzen von ähnlicher Constitution wie das Lösungsmittel[1]). — Es ist schon länger bekannt, besonders auch durch die Versuche von Garelli und Ferratini, dafs kryoskopische Anomalien häufig in den Fällen eintreten, in denen gewisse Beziehungen zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz vorliegen. Es pflegen dann feste Lösungen auszufallen, wodurch eine zu geringe Depression des Gefrierpunktes bedingt wird. Garelli hat versucht, nähere Gesichtspunkte dafür zu gewinnen, welcher Art diese Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz sein mögen, hat jedoch vorläufig noch keine positiven Resultate erhalten können. Chemische Verwandtschaft und Molekularwirkung scheint es nicht zu sein, eher neigt Garelli dazu, den Grund für die Bildung fester Lösungen in einer gewissen Formähnlichkeit der Moleküle zu suchen. Zur definitiven Klärung der Frage beabsichtigt er demnächst eine gröfsere Reihe von Versuchen mit verschiedenartigen chemischen Substanzen und vor Allem auch mit den Gliedern homologer Reihen auszuführen.

K. Auwers. Ueber kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol[2]). — Um die bisher von Raoult, Beckmann und Paternò vorliegenden, noch recht wenig zahlreichen Gefrierpunktsbestimmungen zu vervollständigen, hat Auwers durch R. A. Ewing eine grofse Anzahl von kryoskopischen Messungen in Benzollösung ausführen lassen. Zur Untersuchung gelangten zunächst eine Reihe hydroxylhaltiger Verbindungen, wie Alkohole, Phenole und Oxime und im Anschlufs daran einige analoge Schwefelverbindungen, nämlich Merkaptane und Thiophenole. Ferner einige Ketoverbindungen, deren Ketonnatur nicht unbestritten ist (wie Acetessigester u. s. w.) und dann Vertreter einiger Körpergruppen, deren kryoskopisches Verhalten in Benzollösung noch nicht näher festgestellt war, besonders Säureamide, Azokörper,

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 354—382. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 689—722.

Nitro- und Nitrosoverbindungen und einige andere stickstoffhaltige Substanzen. Die angewandte Versuchsmethode war die von Beckmann angegebene. Die Messungsresultate sind in einer grofsen Zahl (ca. 60) Tabellen niedergelegt und auf Curventafeln graphisch dargestellt. Die Alkohole (aromatische wie aliphatische) lieferten bei genügender Verdünnung in der Regel dem einfachen Molekulargewicht entsprechende Gefrierpunktsdepressionen. Mit zunehmender Concentration blieben jedoch die beobachteten Werthe in gleichförmig und rasch wachsendem Mafse hinter den theoretischen zurück, was einer rasch zunehmenden Vergröfserung des Molekulargewichts entspricht. Es zeigte sich dabei, dafs im Allgemeinen die Aggregationsneigung der Moleküle um so lebhafter ist, je kleiner das einfache Molekulargewicht. Nur der Aethylalkohol und das Diacetin besitzen trotz ihres hohen Molekulargewichts starkes Polymerisationsvermögen. Die Phenole verhalten sich im Gegensatz hierzu normal, und nur in sehr concentrirten Lösungen war ein langsames Anwachsen des Molekulargewichts zu bemerken. Das gewöhnliche Phenol (die Carbolsäure) und das p-Kresol zeigten indessen durchaus Alkoholcharakter in ihrem kryoskopischen Verhalten. Die Oxime ähnelten insofern den Alkoholen, als auch sie in starken Verdünnungen normale Depressionen gaben, bei gröfserer Concentration dagegen zu niedrige Werthe lieferten. Die Gestalt der von den Molekulargewichten als Function der Concentration gebildeten Curve weicht indessen charakteristisch von der Curve der Alkohole ab. Die Säuren endlich schliefsen sich in ihrem kryoskopischen Verhalten eng an die Oxime an, nur dafs sie erst bei noch gröfseren Verdünnungen als jene normale Molekulargewichte liefern. Den Schwefelverbindungen fehlt die Neigung, gröfsere Molekularaggregate zu bilden, welche die sämmtlichen Hydroxylverbindungen auszeichnet, vollständig; Sauerstoff und Schwefel erweisen sich also in dieser Hinsicht als durchaus verschieden. Die Azokörper, die Körper mit einer NH-Gruppe, Piperidin, Acridin, sowie die aliphatischen und aromatischen Nitrokörper und endlich die echten Nitroamine verhielten sich normal. Die Nitrosoverbindungen dagegen zeigten stark anwachsende Molekulargewichte, was Auwers veranlafst, die ihnen gewöhnlich zuertheilte Constitution anzuzweifeln. Als Gesammtresultat der Untersuchungen führt Auwers an, dafs Benzol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Messungen sehr wohl brauchbar ist, nur mufs man bei vielen Körpern die Versuche mit verschiedenen Concentrationen anstellen und aus den erhaltenen Molekulargewichten das wahre (für unendliche Verdünnung geltende) graphisch extrapoliren. Wo es sich nur

darum handelt, zwischen zwei weit aus einander liegenden Werthen zu unterscheiden, bietet dies Verfahren zu keinem Bedenken Anlafs. Bei Säuren freilich, wo die Polymerisation ziemlich plötzlich bei Erreichung einer gewissen Verdünnung nachläfst, empfiehlt es sich, die Resultate an Lösungen in stärker dissociirenden Flüssigkeiten (Eisessig, Wasser, Phenol) zu controliren. Andererseits kann die Gestalt der Molekulargewichtscurve, die für jede Körperclasse einen charakteristischen Verlauf besitzt, auch gewisse Anhaltspunkte zur Constitutionsbestimmung geben. Ganz sicher geht man freilich nicht immer dabei, denn fast überall sind deutliche Ausnahmen von dem gewöhnlichen Verhalten der betreffenden Körpergruppe zu verzeichnen. Nur die Regel scheint sich ganz allgemein zu bestätigen, dafs nämlich die Säuren in Benzol bei höheren Concentrationen bimolekular sind. Hat man daher eine Substanz, die Säurecharakter zeigt, in der sich jedoch die Carboxylgruppe nicht mit Sicherheit nachweisen läfst, so kann durch je eine Messung in Eisessig und in Benzol entschieden werden, ob eine wahre Carbonsäure vorliegt oder nicht. In diesem Falle wird sie nämlich im Benzol das Doppelte des in Eisessig gefundenen Molekulargewichts aufweisen.

F. W. Küster. Ueber das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn[1]). — Heycock und Neville[2]) theilen die Beobachtung mit, dafs die Erstarrungspunkte verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn höher liegen, als derjenige des reinen Zinns. Eine Erklärung hierfür finden sie in der Annahme, dafs die aus dem Schmelzflufs erfolgende Abscheidung eine feste Lösung sei, und zwar eine solche von gröfserer Concentration als die ursprüngliche Schmelze. Van Bijlert[3]) hatte die Richtigkeit dieser Annahme durch eine eigene Experimentaluntersuchung darzuthun gesucht. Küster ist jedoch der Ansicht, dafs seine Resultate zu mancherlei Einwänden Anlafs geben und dafs mit ihnen die Annahme einer festen Lösung hinfällig wird. Er weist dies in einer Discussion der van Bijlert'schen Zahlen eingehend nach, indem er zeigt, dafs zur Erklärung der von van Bijlert beobachteten Gefrierpunktserhöhung aus der betreffenden fünfprocentigen Legirung eine feste Lösung vom Gehalte 8,9 Atome Antimon auf 100 Atome Zinn ausfallen müfste, während van Bijlert den Gehalt nur zu 6,3 Proc. Antimon bestimmt hatte. Küster ist vielmehr der Ansicht, dafs sich aus der Legirung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 508—513. — [2]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1890, 370—393. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **8**, 343—366.

ein isomorphes Gemisch beider Metalle abscheidet. Die beobachteten „Erstarrungstemperaturen der Lösung“ wären dann nichts als die Schmelzpunkte der zur Abscheidung gelangenden isomorph gemischten Antimon-Zinn-Krystalle, und — wie alle Eigenschaften isomorpher Gemische — mit Hülfe der Gesellschaftsrechnung aus den Schmelzpunkten der Componenten zu berechnen. Die für die Versuche von Heycock und Neville auf Grund dieser Annahme durchgeführte Berechnung der Gefrierpunkte ergiebt in der That eine vorzügliche Uebereinstimmung mit den beobachteten Temperaturen und spricht dadurch sehr für die Küster'sche Auffassung. Dafs die Isomorphie beider Metalle nicht an und für sich eine Unmöglichkeit ist, trotz mancher Unähnlichkeit im physikalischen Verhalten, wird besonders nachgewiesen.

Stöchiometrie der festen Körper.

L. E. O. de Visser. Versuche mit dem Manokryometer[1]). — In einer sehr bemerkenswerthen Arbeit hat de Visser es unternommen, eine möglichst präcise experimentelle Prüfung der Thomson'schen Formel durchzuführen. Diese Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \frac{(\sigma - \tau)}{r} \, 10333$$

stellt eine Beziehung auf zwischen den Aenderungen des Schmelzpunktes dT mit dem Druck dp, der absoluten Temperatur des Schmelzpunkts T, der Schmelzwärme r, dem Volumen σ des Körpers im flüssigen und τ im festen Zustande. E ist das mechanische Wärmeäquivalent. In einer eingehenden historischen Betrachtung setzt de Visser zunächst aus einander, dafs die bisher zur Bestätigung der Formel ausgeführten Messungen noch keineswegs den wünschenswerthen Grad von Zuverlässigkeit besitzen, einmal wegen der Unzulänglichkeit der Methoden und dann besonders aber, weil bisher nicht genügende Sorgfalt auf die Reinigung der untersuchten Substanzen verwendet war. Der erste Theil seiner experimentellen Aufgabe bestand daher in einer möglichst vollständigen Reinigung der als Versuchssubstanz gewählten wasserfreien Essigsäure. Die käuflich bezogene (Acidum aceticum glaciale, 100 Proc.) erwies sich als frei von Schwefelsäure, schwefliger Säure und anderen gelösten Substanzen, so dafs Wasser die

---

[1]) Rec. trav. chim. Pay-Bas 12, 101—140.

einzige Verunreinigung zu bilden schien. Ihr Gefrierpunkt betrug 13,6° C., was nach den Tabellen von Rüdorff und Grimaux auf einen Gehalt von 1,5 Proc. Wasser hinwies. Durch sechs Monate hindurch wurde die Essigsäure fortgesetzten partiellen Krystallisationen in einem Keller bei 12 bis 16° C. unterworfen, bis das ausgeschiedene „Eis“ nicht mehr weifs, sondern vollständig wasserhell erschien. Der Gefrierpunkt war bei 760 mm Druck 16,6713° C. (Hartglasthermometer) oder 16,5965° C. (Wasserstoffthermometer). Die Dichte betrug dabei 1,05430, das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur, 1,05315, das specifische Volumen also 0,94953. Der Wassergehalt war sicher nicht gröfser als 0,0002 Proc. Zur Prüfung der Formel wurde zunächst die Gröfse $\frac{dT}{dp}$, d. h. also die Aenderung des Schmelzpunktes mit dem Druck, direct bestimmt. de Visser bediente sich dazu eines von ihm als *Manokryometer* bezeichneten Apparates, der im Wesentlichen eine Verbesserung der von Bunsen schon zu dem gleichen Zwecke angewendeten Versuchsanordnung darstellt. In ein Glasgefäfs, das aus einem gröfseren Ballon und einem angesetzten langen Capillarrohre besteht, wird eine Portion theilweise erstarrter Essigsäure eingeschmolzen, so dafs der Ballon angefüllt ist. Das Capillarrohr enthält ein durch Quecksilber abgeschlossenes Luftvolumen. Wird dieses Gefäfs in ein Bad mit constanter, etwas von dem normalen Schmelzpunkt verschiedener Temperatur gebracht, so stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen der Essigsäure her, und in Folge der Volumänderung dabei wird auch der Druck im Gefäfs ein anderer, was aus der Einstellung des Quecksilberfadens im Capillarrohrmanometer abzulesen ist. Wegen der Einzelheiten dieser Messungen mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Temperatursteigerung betrug durchschnittlich 0,3° C., die Druckzunahme 12 Atmosphären. Es ergab sich im Mittel $\frac{dT}{dp} = 0{,}02435°$ C. In zweiter Linie wurde der Quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ direct experimentell mittelst eines dem Bunsen'schen Eiscalorimeter genau nachgebildeten Essigsäurecalorimeters bestimmt. de Visser fand den Werth 0,0034425 ccm. Die Differenz $\sigma - \tau$, d. h. die Volumvermehrung beim Schmelzen, war nach der gewöhnlichen dilatometrischen Methode einfach zu messen und ergab sich = 0,00015955. Dafs die Ergebnisse der Pettersson'schen Beobachtungsreihe hiervon erheblich abweichen, erklärt de Visser daraus, dafs die Essigsäure, die Pettersson benutzte,

einen Gehalt von etwa 0,075 Proc. Wasser gehabt hat. Die directe Bestimmung der Schmelzwärme r führte de Visser nicht aus, er berechnete dieselbe vielmehr aus der Differenz der Lösungswärmen fester und flüssiger Essigsäure in Wasser zu 46,416 Cal. beim normalen Schmelzpunkt. Der Quotient dieser für $\sigma - \tau$ und r bestimmten Zahlenwerthe ergiebt 0,0034374, was mit dem direct gefundenen Werthe (s. o.) sehr gut übereinstimmt. Setzt man diese experimentell bestimmten Constanten weiter in die rechte Seite der Thomson'schen Formel ein, so wird diese

$$\frac{289 \,.\, 6415}{425 \,.\, 5} \cdot 0{,}0000034425 \,.\, 10333 = 0{,}02421^{0}\ \mathrm{C}.$$

Direct gefunden war $\frac{dT}{dp} = 0{,}02435^{0}$ C. Bis auf etwa 1 Proc. ist die Formel sonach durch die Messungen bestätigt worden. In Anbetracht der schwierigen Ausführung der Versuche dürfte aber wohl kein Zweifel sein, dafs die Ungenauigkeit nicht der Formel, sondern der immerhin noch vorhandenen — wenn auch geringen — Unsicherheit der erhaltenen Zahlenwerthe zuzuschreiben ist. *R.*

E. J. Bevan. Notiz über einen abnormen Schmelzpunkt[1]). — Es wurde aus reinem Schweinefett durch fractionirte Krystallisation aus Aether ein Product erhalten, welches bei 47° schmilzt. Liefs man dieses einen Tag stehen, so war der Schmelzpunkt 61,5°; die geschmolzene Masse erstarrte aber wieder bei 47°. Es liegen also hier zwei Modificationen vor, von denen die höher schmelzende in der Kälte langsam aus der niedriger schmelzenden entsteht und in der Wärme schnell in diese wieder übergeht. Auch die letztere Umwandlung kann man beschleunigen, wenn man die eben bei 47° erstarrte Modification in einem Wasserbade erwärmt. Sie wird dann bei 47° flüssig, erstarrt wieder bei 53° und schmilzt von Neuem bei 62°. Ueber die Zusammensetzung und Einheitlichkeit des Productes werden keine Angaben gemacht. *Bdl.*

F. Stanley Kipping. Note on the melting point of compounds of similar constitution[2]). — Bei Betrachtung der Schmelzpunkte einiger Derivate der Fettreihe werden folgende Regelmäfsigkeiten gefunden: Die Schmelzpunkte der Ketone mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen wachsen mit steigender Zahl, aber die Differenz zwischen zwei auf einander folgenden

[1]) Analyst 18, 286; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 200—201. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 465—468.

Gliedern wird immer kleiner. Ketone schmelzen ungefähr 16 bis 26° höher als die zugehörige Säure, und die Differenz zweier folgender Glieder wird immer geringer. Oxime schmelzen viel niedriger als die zugehörigen Ketone. Die secundären Alkohole schmelzen bei höheren Temperaturen als die entsprechenden Ketone und Acetate. Die Verbindungen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen zeigen annähernd dieselben Regelmäfsigkeiten, nur sind die Differenzen zwischen den Schmelzpunkten gewöhnlich beträchtlich gröfser. *Hz.*

Victor Meyer und Walther Riddle. Ueber die Schmelzpunkte anorganischer Salze[1]). — Verfasser suchten eine gute und bequeme Methode aufzufinden, welche erlaubt, die Schmelzpunkte von Substanzen, die sich erst bei Glühhitze verflüchtigen, leicht und sicher zu bestimmen; andererseits wollten sie die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze, über welche es bisher fast ganz an zuverlässigen Angaben fehlt, und das Verhältnifs der relativen Schmelzbarkeit von Körpern, wie Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium u. s. w., kennen lernen. Verfasser verwenden das von Victor Meyer und Freyer beschriebene Luftthermometer aus Platin zu ihren Bestimmungen und verfahren wie folgt: Die zu untersuchende Substanz wird in einem geräumigen Platintiegel im Perrot'schen Ofen geschmolzen und erheblich über den Schmelzpunkt erhitzt. Dann wird der Tiegel herausgenommen, das Thermometer nebst Compensatorrohr in die geschmolzene Substanz gebracht und mit einem starken Platindraht in der glühenden Flüssigkeit andauernd gerührt. Sobald die Substanz erstarrt, was an dem Unbeweglichwerden des Drahtes leicht zu erkennen ist, tritt für längere Zeit ein Constantwerden der Temperatur ein, so dafs die Messung derselben mittelst Verdrängen der im Thermometer enthaltenen Luft durch Salzsäure mit der gröfsten Leichtigkeit bewirkt werden kann. Ist die Temperatur hoch, so wird an Stelle der Luft Stickstoff angewendet, damit nicht Salzsäure und Luft unter Chlorentwickelung auf einander wirken. Man füllt das Thermometer mit Stickstoff und verbindet es mittelst eines sehr dünnen Schlauches mit einem Stickstoff enthaltenden Gasometer; zwischen diesem und dem Thermometer ist ein kurzes Röhrchen mit Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid eingeschaltet. Während des Abkühlens der flüssigen Masse ist das nicht mit dem Gasometer verbundene Ende des Luftthermometers verschlossen, so dafs das durch die

---

[1]) Ber. 26, 2443—2451.

Abkühlung eingesaugte Gas dem Stickstoff enthaltenden Gasometer entnommen werden mufs. Die Messung der (ziemlich kleinen) Luft- bezw. Stickstoff-Volumina geschah stets unter Anwendung eines engen Gasmefsrohres und von ausgekochtem destillirtem Wasser als Sperrflüssigkeit. Die Fehler eines etwaigen, übrigens minimalen Luftgehaltes der angewandten Salzsäure wurden, wie stets, durch den Compensator, welchen man ebenso lange wie das Thermometer selbst von Salzsäure durchströmen liefs, ausgeglichen. Zur Berechnung der Resultate dienen die folgenden Formeln:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma},$$

in welchen bedeuten: V = Capacität des Gefäfses bei 0°, v = Quantum Luft, trocken gemessen bei 0° und dem Barometerstande des Versuches; α = Ausdehnungscoëfficient der Gase und γ = Ausdehnungscoëfficient des Glases bezw. des Platins. Zur Bestimmung der Capacität des Thermometers bei 0° dient die Formel:

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}.$$

In dieser Formel bedeuten A = Luftinhalt des Gefäfses oder Apparates bei der Temperatur des Versuches, feucht gemessen bei einem Barometerstande von b mm und einer Temperatur von t_1; a = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen; α = Ausdehnungscoëfficient der Gase; γ = Ausdehnungscoëfficient des Materials, aus welchem das Thermometer besteht. Um das Quantum Luft, welches das Thermometer bei der Schmelztemperatur enthält, zu berechnen, benutzt man die Formel:

$$V = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)}.$$

Hierin bedeutet: H = Luftinhalt des ganzen Apparates bei der Schmelztemperatur, feucht gemessen bei einem Barometerstand b_1 und einer Temperatur t_2; h = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen. Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, stellten Verfasser zunächst Schmelzpunktbestimmungen mit bekannten Substanzen (Zinnbleilegirung, Zink, Naphtalin, Antrachinon) unter Anwendung eines gläsernen Luftthermometers von gleicher Construction an; darauf die nämlichen Versuche mit dem Platinthermometer. Die Bestimmungen ergaben übereinstimmend die richtigen Schmelzpunkte. Nach diesen Ergebnissen gingen Verfasser zu den anorganischen Salzen selbst über. Zum

Schmelzen diente ein starkwandiger, geräumiger Platintiegel von 200 ccm Inhalt. Das Gewicht desselben betrug 225 g, der obere Durchmesser 60 mm, der untere 40 mm, die Höhe 90 mm. Cylindrische Gefäfse erwiesen sich als nicht hinreichend widerstandsfähig für die Versuche. Verfasser fanden für die untersuchten anorganischen Salze die folgenden Schmelzpunkte:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Chlornatrium	851° C.	Kaliumcarbonat	1045° C.
Bromnatrium	727 „	Natriumcarbonat . . .	1098 „
Jodnatrium	650 „	Borax	878 „
Chlorkalium	766 „	Natriumsulfat	843 „
Bromkalium	715 „	Kaliumsulfat	1073 „
Jodkalium	623 „		

Die vorliegenden Resultate sind nur als vorläufige zu betrachten, da das benutzte Luftthermometer ziemlich klein war, so dafs die Unterschiede der Luftvolumina bei Glühhitze bei den verschiedenen Körpern ziemlich gering ausfallen. Die Versuche sollen demnächst mit einem Luftthermometer von dem dreifachen Inhalt ausgeführt werden. *Bm.*

Das von L. Meyer[1]) construirte Luftthermometer besteht aus dem vor einigen Jahren von J. T. Bottomley[2]) beschriebenen Luftthermometer in etwas abgeänderter Form. — Mit diesem Thermometer hat E. Haase[3]) die in folgender Tabelle zusammengestellten Schmelzpunkte bestimmt:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	— 44,9°	Chlorpikrin, CCl_3NO_2 . . .	— 64,0°
Brombenzol, C_6H_5Br	— 31,1	Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ . .	— 42,0
Jodbenzol, C_6H_5J	— 29,8	Benzylchlorid, C_7H_7Cl . . .	— 48,0
o-Chlortoluol, C_7H_7Cl	— 34,0	Benzotrichlorid, $C_7H_5Cl_3$ . .	— 22,5
m-Chlortoluol, C_7H_7Cl	— 47,8	Benzaldehyd, C_7H_6O	— 26,0
p-Chlortoluol, C_7H_7Cl	+ 7,4	Zinkmethyl, C_2H_6Zn	— 40,0
o-Bromtoluol, C_7H_7Br	— 25,9	Zinkäthyl, $C_4H_{10}Zn$	— 28,0
m-Bromtoluol, C_7H_7Br . . .	— 39,8	Titanchlorid, $TiCl_4$	— 25,0
p-Bromtoluol, C_7H_7Br	+ 28,2	Arsentrichlorid, $AsCl_3$ . . .	— 16,0
Chloroform, $CHCl_3$	— 62,0		

Von den folgenden, ebenfalls untersuchten Estern wurde keiner bei — 75° fest. Bei — 75° wurden dickflüssig und trübe: valeriansaures Methyl, Aethyl und Propyl und n-buttersaures Amyl. Dickflüssig, aber klar zeigten sich bei — 75° die Amylester der Ameisen-,

[1]) Ber. 26. 1047—1051. — [2]) Phil. Mag. 26, 149; JB. f. 1888, 302. — [3]) Ber. 26, 1052.

Essig- und Valeriansäure. Auch ameisensaures Isobutyl wurde sehr dickflüssig. Nur wenig dickflüssig wurden essigsaures Isobutyl, propionsaures Methyl und Aethyl und n-buttersaures Aethyl. Ganz unverändert flüssig erschienen: ameisensaures Methyl und Propyl und essigsaures Methyl, Aethyl und Propyl. Gallertartig durchscheinend wurden auch Anisol und Phenetol. Dagegen blieben bei — 75° unverändert: Aethylchlorid, C_2H_5Cl; Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$; Aethylidenchlorobromid, C_2H_4ClBr; Methylbromid, CH_3Br; Trimethylenbromid, $C_3H_6Br_2$; Kohlenoxychlorid, $COCl_2$; Siliciumchlorid, $SiCl_4$, und Einfach-Chlorschwefel, S_2Cl_2. Der Gefrierpunkt aller dieser Stoffe liegt also wahrscheinlich unter — 75°. *Wt.*

B. Moore. Ueber die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten [1]). — Es wurde am Eisessig die Krystallisationsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Ueberkaltung bestimmt. Bei Benutzung desselben Rohres war die Krystallisationsgeschwindigkeit um so gröfser, je gröfser die Ueberkaltung war bis zu Ueberkaltungen von — 10°. Aehnliches ergab sich bei Versuchen mit Carbolsäure. In einem Gemisch von Phenol mit Kresol konnte keine gröfsere Ueberkaltung erreicht werden, als in reinem Phenol. *Bdl.*

H. Baubigny und E. Péchard. Ueber das Verwittern gewisser Sulfate [2]). — Ausgehend von der Bemerkung, dafs Kupfersulfatkrystalle leichter verwittern, wenn sie aus saurer Lösung abgeschieden wurden, als wenn die Lösung neutral war, stellten Baubigny und Péchard eine Anzahl diesbezüglicher Versuche an mit Kupfersulfat, Kobaltsulfat, Zinksulfat, sowie mit einigen Doppelsulfaten. Es ergab sich, wie zu erwarten war, dafs die Verwitterungsgeschwindigkeit in directer Beziehung zum Dampfdruck der betreffenden Salze steht. Bei den einfachen Sulfaten war ein beschleunigender Einflufs des Säuregehalts unverkennbar. Die Salze verwittern im neutralen Zustande meistens nur, bis ein wasserärmeres Hydrat gebildet ist, die sauren Salze dagegen gaben alle Krystallwassermoleküle gleichmäfsig ab. Bei den Doppelsulfaten waren geringe Spuren von Säure ohne Einflufs, erst bei gröfseren Concentrationen trat ein solcher im gleichen Sinne wie bei den einfachen Sulfaten hervor. *R.*

C. E. Carborelli. Experimentaluntersuchungen über die Lösungsgeschwindigkeit [3]). — Die Krystalle von löslichen Salzen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 545—554. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 28, 415—432. — [3]) Ref.: Ber. 26, 82, aus Sonderabdr. Atti Soc. Ligustica di Scienze nat. 3.

wurden mit Paraffin überzogen, so dafs nur eine genau gemessene Fläche frei blieb. Es wurde dann die Abnahme verfolgt, welche der Krystall durch Auflösung in mehr oder weniger schnell vorbeiströmendem Wasser erlitt. Es ergab sich, dafs die Löslichkeit der Salze innerhalb gewisser Grenzen der Strömungsgeschwindigkeit sich von dieser unabhängig erwies. Gröfsere Strömungsgeschwindigkeiten hatten eine Steigerung der Abnahme zur Folge. *R.*

A. F. Hollemann. Bestimmung der Löslichkeit einiger sogenannter unlöslicher Salze[1]). — Unter der Annahme, dafs in der ungeheuer verdünnten Lösung von Salzen, wie Baryumsulfat, die Dissociation vollständig sei, wird das Volumen, in dem ein Molekül gelöst ist, nach der Formel $v = \mu_\infty \frac{w.b}{K.a}$[2]) aus der Leitfähigkeit berechnet. v ist in Litern für Gyps 36,9, für Silbersalicylat 256,8, für Silberbenzoat 131,6, für Baryumsulfat 50055 und 37282, für Strontiumsulfat 924,4 und 920,8, für Chlorsilber 102710 und 55120, für Bromsilber 368700 und 145000, für Jodsilber 252000 und 98760, für Calciumoxalat 12150 und 10200, für Baryumcarbonat 6311 und 4488, für Strontiumcarbonat 8986 und 6750, für Calciumcarbonat 4975 und 4002. *v. Lb.*

Friedr. Kohlrausch und Friedr. Rose. Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen[3]). — Erörterung der Vortheile und Vorsichtsmafsregeln des Verfahrens. Die ausgewässerten Niederschläge oder fein zerriebenen Mineralien ergeben, wiederholt mit Wassermengen behandelt, für jede derselben (mit Eintritt der Sättigung constant werdendes) Leitvermögen, dessen Werth gleich ausfallen soll. Dies stellte sich im Allgemeinen rasch ein, war aber bei Magnesiumcarbonat, Kupferjodür und Rhodanür nicht erhältlich. Uebersättigungszustände werden zuweilen, trotz der Anwesenheit grofser Mengen ungelöster Substanz, hartnäckig festgehalten (Oxalate). Nach dem (bekanntlich nur bei Neutralsalzen unbedenklichen) Abzug der Leitfähigkeit des Lösungswassers giebt eine Tabelle das der Sättigung entsprechende Leitvermögen von circa 30 schwer löslichen (zum Theil im gewöhnlichen Sinne unlöslichen) Körpern bei mehreren Temperaturen zwischen 0° und 40°. Eine zweite Tabelle enthält

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 125—139. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. **2**, 560. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1893, S. 453—462; Zeitschr. physik. Chem. **12**, 234—243.

unter anderen die aus Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Gehalt errechneten, entsprechenden Lösungsconcentrationen, aber nur bei 18°. Ein Vergleich mit auf frühere Art (durch blofse Wägung) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen wird verschoben bis zur Vervollständigung des Materials für Gehaltsermittelung. Die sehr verschiedene Löslichkeit (z. B. für Quecksilberjodid 0,5, für Gyps 2070 mg pro Liter) steigt im Allgemeinen mit der Temperatur (für Gyps entsprechend dem bekannten Löslichkeitsmaximum wieder abnehmend):

bei	2°	10°	18°	26°	34°	42°	
Chlorsilberlösung enthält:	0,76	0,97	1,52	2,24	3,03	4,05	mg/Liter
Baryumsulfatlösung „	1,72	1,97	2,29	2,60	2,91	—	„

Die dafür gegebenen Formeln führen bei — 10° für Chlorsilber auf ein Löslichkeitsminimum. *Sch.*

F. Kohlrausch veröffentlichte mit F. Rose eine Arbeit über die Löslichkeit schwer löslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen[1]. — Die Löslichkeit schwer löslicher Substanzen läfst sich durch Feststellung der Leitfähigkeit ihrer Lösungen leichter, sicherer und rascher als z. B. durch Eindampfen der dünnen Lösungen bestimmen. Die zu untersuchenden, fein vertheilten Substanzen wurden in einem zur Bestimmung der Leitfähigkeit dienenden Fläschchen so oft mit frischem Wasser durchgeschüttelt, bis die Leitfähigkeit der so erhaltenen Auszüge, welche nicht filtrirt zu werden brauchen, constant blieb. Von dem erhaltenen Endwerth wurde die vorher genau ermittelte Leitfähigkeit des benutzten Wassers in Abzug gebracht. Die Leitfähigkeiten wurden bei Temperaturen zwischen 2 und 42° bestimmt. Sie steigen meistens beschleunigt mit der Temperatur an; ebenso nimmt auch die gelöste Menge der betreffenden Verbindungen mit der Temperatur zu und zwar nach der Gleichung

$$p_t = p_{18}\,[1 + \alpha\,(t - 18)],$$

worin α den Temperaturcoëfficienten der Sättigung, also den relativen Zuwachs der gelösten Menge auf 1°, bedeutet. Die bei 18° gefundenen Leitfähigkeiten k und die daraus abgeleiteten angenäherten Gehalte p (in Milligramm pro 1 Liter) der bei 18° gesättigten Lösungen, sowie die angenäherten Temperaturcoëfficienten der Sättigung um 18° herum sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Ann. Phys. [2] 50, 127—137.

	k_{18}	p_{18}	a
Silberchlorid	1,17	1,7	0,052
Silberbromid	0,2	0,4	(0,023)
Silberjodid	0,06	0,1	—
Quecksilberchlorür . .	1,33	3,1	0,049
Quecksilberjodid . . .	0,2	0,5	—
Flufsspath	35	14	0,007
Baryumsulfat	2,20	2,6	0,018
Schwerspath	2,55	2,9	0,017
Strontiumsulfat	116	107	0,000
Gyps	1770	2070	0,003
Bleisulfat	30	46	0,007
Baryumoxalat	66	74	0,021
Strontiumoxalat . . .	51	45	0,018
Calciumoxalat	9,2	5,9	0,016
Baryumcarbonat . . .	24	24	0,013
Strontiumcarbonat . .	15	11	0,015
Calciumcarbonat . . .	27	13	0,008
Kalkspath	26	—	—
Arragonit	30,5	15	0,008
Bleicarbonat	2	(3)	0,009
Silberchromat	17,2	28	0,032
Baryumchromat . . .	3	3,8	0,023
Bleichromat	0,1	0,2	—
Magnesiumhydrat . . .	83	9	0,000

Die direct bestimmte Löslichkeit des Silberchlorids beträgt 1,52 mg, die des Baryumsulfats 2,29 mg im Liter. *Wy.*

W. Timofejeff. Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln [1]). — Als Lösungsmittel dienten die ersten einatomigen Alkohole und Säuren der Fettreihe, in denen Halogensalze des Quecksilbers und Cadmiums, Harnstoff, Naphtalin, Phenantren, Nitrobenzol, Resorcin, Diphenylamin, Azobenzol und eine grofse Zahl organischer Säuren gelöst wurden. Die Menge des Gelösten ist procentisch, bezogen auf 100 g der Lösung, angegeben oder in molekularen Concentrationen, die Summe der Molekel als Einheit, während die Temperatur vom Schmelzpunkt des gelösten Stoffes abwärts gezählt wird. Die Löslichkeitscurven werden da-

[1]) Arbeiten der physikochem. Section der Charkower Universität **21**. Ergänzungslieferung VI, 1—177, JB. f. 1891, S. 242 und Schroeder, Zeitschr. physik. Chem. **11**, 449.

durch am besten vergleichbar, in vielen Fällen einander sehr ähnlich und zeigen häufig den von Schröder und später von Etard beobachteten continuirlichen Verlauf bis zur Schmelztemperatur, der die Concentration $\frac{n}{n+N} = 1$ entspricht. *St.*

J. W. Retgers. Die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide in Jodmethylen[1]). — Durch die Beobachtung veranlafst, dafs Quecksilberjodid, HgJ_2, in Methylenjodid, CH_2J_2, stark löslich ist, untersucht Retgers zahlreiche andere Jodide auf ihre Löslichkeit in Jodmethylen und findet erhebliche Löslichkeiten bei Zinnjodid, Arsenjodid, Antimonjodid, Wismuthjodid. Die Löslichkeiten sind bei:

Substanz	Löslichkeit in 100 Gew.-Thln. CH_2J_2	Specif. Gewicht	Temperatur
SnJ_4 . . .	22,9	3,481	10°
AsJ_3 . . .	17,4	3,449	12°
SbJ_3 . . .	11,3	3,453	12°
BiJ_3 . . .	0,15	3,340	12°

Ein Gemisch von Arsenjodid und Zinnjodid ist leichter löslich, als jedes der beiden Salze, man erhält Lösungen von einem specifischen Gewicht gröfser als 3,6. Die Jodide von Blei, Cadmium, Silber, sowie die Jodüre von Eisen, Thallium, Quecksilber, Kupfer sind so gut als unlöslich. Von den untersuchten Metalloiden zeigen Selen und Tellur eine geringe, Schwefel eine ziemlich grofse Löslichkeit. Sehr leicht löslich sind Jod und Phosphor, gar nicht Arsen und Antimon. *Bs.*

Iw. Schröder. Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur[2]). Nimmt man an, dafs die Lösungscurve eines Körpers ohne Aenderung der specifischen Wärmen bei Temperatursteigerung in die Schmelzcurve übergeht, so erhält man thermodynamisch den Ausdruck:

$$ln\, s = \frac{\varrho}{2}\, \frac{T_0 - T}{T_0 T}.$$

Hier ist s die Concentration des gelösten Stoffes in der bei T gesättigten Lösung in Molekülprocenten, T_0 der Schmelzpunkt

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 3, 343—350. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 448—465.

und ϱ die Schmelzwärme des Lösungsmittels. Diese Gleichung kann nur dann gelten, wenn der Lösungsvorgang der Vermischung von Gasen ähnlich wird; sie gilt nicht für Lösungen in Wasser und Alkohol. Dagegen erwies sich die Gleichung als angenähert zutreffend für die Löslichkeiten von Benzol, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff in Naphtalin, von Benzol, Brombenzol und Chloroform in m-Dinitrobenzol und von Schwefelkohlenstoff, Benzol und Brombenzol in p-Dibrombenzol. Hier fallen die Löslichkeitscurven sehr nahe zusammen. Die aus den Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen berechneten Werthe der Schmelzwärme sind ziemlich gut constant und den direct bestimmten sehr nahe. Dagegen gilt die Gleichung nicht für die Lösungen von Aethyl-, Propyl- und Isobutylalkohol und von Aethyläther in p-Dibrombenzol. Für die Fälle, für die die obige Gleichung gilt, ist auch das Verhältnifs der molekularen Lösungswärme zur absoluten Temperatur, für die sie bestimmt wurde, gleich dem Verhältnifs der molekularen Schmelztemperatur zum absoluten Schmelzpunkt und mithin constant. *Bdl.*

A. L. Potilitzin. Ueber die Bedingungen zur Bildung übersättigter Lösungen[1]). — Potilitzin glaubt, dafs ein Zusammenhang besteht zwischen der Fähigkeit eines Salzes, übersättigte Lösungen zu bilden, und bei den gleichen Versuchsbedingungen unter Abspaltung seines Krystallwassers in Anhydride überzugehen. Alle Salze, wie $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$; $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$; $Ca(BrO_3)_2 . H_2O$, die bei gewöhnlicher Temperatur noch keine hinreichende Dissociationstendenz besitzen, um ihr Krystallwasser abzugeben, sind nicht im Stande, übersättigte Lösungen zu bilden, wie durch Versuche festgestellt wurde. *R.*

A. L. Potilitzin. Zur Frage der übersättigten Lösungen[2]). — Um einige Einwände zurückzuweisen, die gegen die vorstehend referirte Arbeit gerichtet waren, zeigt Potilitzin, dafs das $CaSO_4 + 2 H_2O$, welches übersättigte Lösungen bildet, unter gewissen Umständen Wasser abspalten kann, so dafs das Anhydrid $2(CaSO_4)H_2O$ entsteht. Eine Anzahl calorimetrischer Versuche führen gleichfalls auf die Vermuthung, dafs nicht alles Krystallwasser vom Gyps gleichmäfsig fest gebunden wird, und dafs dem Sulfate die Zusammensetzung $2(CaSO_4) . H_2O + 3 H_2O$ zu geben ist. Die übersättigte Lösung besteht nach Potilitzin aus einem Gemisch verschiedener Hydrate oder Modificationen. *R.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25, 73; Ref.: Chem. Centr. **64**, **II**, **185**. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25, 201; Ref.: Chem. Centr. **64**, **II**, **468—469**.

A. L. Potilitzin. Zur Frage der übersättigten Gypslösungen [1]). — Wenn wasserfreier Gyps in Wasser gelöst wird, so entsteht nach Ansicht von Potilitzin zunächst das Halbhydrat $2(CaSO_4)H_2O$. Dieses ist löslicher als das Dihydrat $CaSO_4 . 2H_2O$, in welches es im Laufe der Zeit in der Lösung umgewandelt wird. Dieser letztere Vorgang hat in Folge dessen ein Ausfallen von Gyps zur Folge, die Lösung bietet also die Erscheinungen der Uebersättigung dar. Die Schnelligkeit der Umwandlung, also auch die Beständigkeit des Uebersättigungszustandes, soll von dem Grade abhängen, in welchem der Gyps ursprünglich entwässert war. Die Lösung selbst enthält demnach mehrere Hydrate des Calciumsulfates neben einander. *R.*

T. Martini. Ueber die Erscheinungen der Uebersättigung des Natriumsulfats [2]). — Läfst man eine Lösung von Natriumsulfat bei Luftabschlufs erkalten, so kann dieselbe unter Umständen bis zu Temperaturen von 0° flüssig bleiben, ohne Krystallisation zu zeigen. Von Gernez war die Vermuthung ausgesprochen, dafs für die Krystallbildung das Zutreten von Luft wesentliche Bedingung sei, und dafs dies seine Erklärung durch die immer in der Atmosphäre vorhandenen Theilchen von Salzstaub finde. Martini wies nach, dafs auch filtrirte — also staubfreie — Luft als Anstofs zur Krystallisation wirkt, und ebenso eine Verdünnung des Luftvolumens über der Lösung. Er glaubt, dafs die durch Verdunstung beim Zutritte neuer Luft an der Flüssigkeitsoberfläche hervorgerufene locale Concentrirung die directe Ursache für die Entstehung der Krystalle sei. Etwa in der Luft vorhandene Staubtheilchen würden nach seiner Ansicht Flüssigkeit aufsaugen und insofern im gleichen Sinne wirken. *R.*

C. E. Linebarger. Ueber die Existenz von Doppelsalzen in Lösungen [3]). — Linebarger giebt eine ausführliche Uebersicht über die Literatur, die bisher über diese Frage vorliegt. Auf Grund der älteren Beobachtungen kommt er zu dem Schlufs, dafs man zwei wesentlich verschiedene Gruppen von Doppelsalzen zu unterscheiden hat. Die erste umfafst die Doppelsulfate, die Doppelhaloidsalze der Alkalien und alkalischen Erden u. s. w., die zweite die Doppelhaloidsalze von Quecksilber oder Cadmium mit den Alkalien. Die Doppelsalze der ersten Gruppe sind in

---

[1]) Ref.: Ber. **26**, 572, aus J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 207—210. — [2]) Riv. sc.-indust. **24**, 205—207; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 284. — [3]) Amer. Chem. J. **15**, 337—347.

Lösungen beinahe vollständig gespalten, wie dies aus den Versuchen über Lösungscontraction, Diffusion, elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung hervorgeht. Auch kann als Beweis gelten, dafs die Vermischung der Lösungen ihrer Componenten von keinerlei Wärmetönung begleitet ist. Die Doppelsalze der zweiten Gruppe dagegen sind in concentrirten Lösungen fast gar nicht, in verdünnten nur wenig in ihre Componenten zerfallen. Linebarger setzt diese Dissociation der Doppelsalze mit der elektrolytischen Dissociation der Componenten in Parallele, indem er die Thatsache hervorhebt, dafs bei den Doppelsalzen der ersten Gruppe immer beide Componenten gute Elektrolyte sind, bei der zweiten Gruppe jedoch die eine Componente durchaus nicht. Es erklärt sich dies dadurch, dafs nur die elektrolytisch nicht zerfallenen Moleküle sich an einander anlagern können. Wenn bei steigender Temperatur die Dissociation der Elektrolyte fortschreitet, so mufs damit auch ein Zerfall des Doppelsalzes verbunden sein, es mufs sogar eine einfache Relation zwischen beiden Dissociationen bestehen. Am vortheilhaftesten für die Existenz der Doppelsalze werden solche Lösungsmittel sein, die auf die Componenten nur eine geringe dissociirende Wirkung ausüben. Linebarger hat mit denselben eine Reihe interessanter Versuche angestellt. Chlornatrium ist in Aceton für gewöhnlich unlöslich, es wird jedoch reichlich aufgenommen, wenn Mercurichlorid vorher in Aceton gelöst wurde und zwar genau in solcher Menge, wie dem Doppelsalze $(HgCl_2)_2NaCl$ entspricht. In Essigäther vereinigen sich beide Componenten unter Bildung desselben Doppelsalzes. Eine Doppelverbindung der Form $(HgCl_2)(NaCl).H_2O$ wurde durch Krystallisation aus Wasser erhalten und vom Krystallwasser durch Erhitzen befreit. Beim Auflösen in Essigäther zerfiel dieselbe in $(HgCl_2)_2 NaCl + NaCl$, wodurch bewiesen wird, dafs nur das Doppelsalz $(HgCl_2)_2NaCl$ in Essigäther existenzfähig ist. Einen Irrthum begeht Linebarger indessen, wenn er glaubt, dafs beim Hinzufügen von $NaCl$ zu einer Lösung von $HgCl_2$ in Essigäther die Molekülzahl und folglich der Siedepunkt der Lösung sich nicht ändert. Es mufs die Molekülzahl im Gegentheil geringer werden, da immer $2\,HgCl_2$ sich in einem Doppelsalzmolekül vereinigen. Wenn das Experiment, wie er angiebt, seine Vermuthung thatsächlich bestätigt, so würde daraus folgen, dafs das $HgCl_2$ für sich allein im Essigäther bereits Doppelmoleküle bildet. Er erwähnt dieses aber nirgends. Ein Doppelsalz, aus $HgCl_2$ und KCl bestehend, scheint in Essigäther nicht existenzfähig zu sein, wohl aber ein solches aus $HgCl_2$ und $LiCl$. Bei allen Versuchen wurde besondere

Rücksicht auf die Aenderung des Verhältnisses zwischen Doppelsalz und den in Lösung befindlichen Mengen der Einzelsalze genommen, indem Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. Aehnliche Resultate wurden mit den Haloidsalzen des Cadmiums erhalten. *R.*

R. A. Fessenden. Ueber Wesen und Gesetze der Cohäsion[1]). — Auf Grund der Annahme einer elektrostatischen Anziehung zwischen den Molekülen werden eine Reihe von Betrachtungen über den Molekularzustand fester Körper angestellt. Bei dem absoluten Nullpunkt müssen alle Moleküle einer Substanz sich ohne Abstand berühren. Weil ein sprungweises Uebergehen in diesen Zustand nicht denkbar ist — wie z. B. aus dem regelmäfsigen Verlauf der Leitfähigkeitscurven bei den Metallen folgt — und die Dilatation bis zu 0° C. nicht erheblich ist, können auch hier die Abstände der Moleküle nicht beträchtlich sein. An Stelle der van der Waals'schen Zustandsgleichung wird eine ähnliche gesetzt, die der Compression der Gase besser Rechnung tragen soll. Aus der Complexität mancher Moleküle schliefst Fessenden ein Unvermögen, die Elektricität zu leiten, während den einatomigen Metallen diese Fähigkeit charakteristisch sein soll. *R.*

N. Kasterin. Zusammenhang zwischen Cohäsions- und Temperaturänderungen[2]). — Die Cohäsion findet nach dem Verf. ihren Ausdruck im Molekulardruck (Binnendruck) und in der Oberflächenspannung und ist eine Function der Dichte und der molekularen Wirkungssphäre, deren Radius ebenfalls mit der Temperatur abnimmt. Die abgeleiteten Gleichungen führen zu Beziehungen zwischen diesen Gröfsen und dem Molekulargewicht und zu dem auch von Galitzin[3]) aufgestellten Satz, demzufolge bei correspondirenden Zuständen die physikalischen Moleküle verschiedener Flüssigkeiten aus gleich viel chemischen Molekeln bestehen. *St.*

F. Richarz. Ueber das Gesetz von Dulong und Petit[4]). — Die Geltung des Dulong-Petit'schen Gesetzes hat Boltzmann theoretisch aus den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie abgeleitet. Der Verfasser giebt eine kürzere Ableitung desselben Gesetzes mit Hülfe des Clausius'schen Satzes vom Virial, ohne über die Art der Atombewegung speciellere Annahmen zu machen.

---

[1]) Chem. News 68, 204—207. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25 (Phys. Abth.) I, 51—72; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 893. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 422. — [4]) Ann. Phys. [N. F.] 48, 708—716.

Die Abweichungen von dem Gesetz, welches streng nur für die specifischen Wärmen bei constantem Volumen gilt, bleiben bestehen, wenn man die experimentell bei constantem Druck bestimmten Zahlen auf constantes Volumen reducirt. Es ist aber bei der Begründung des Gesetzes die Annahme gemacht worden, dafs die Verrückungen jedes Atoms aus der Gleichgewichtslage klein seien gegen die Abstände zwischen den einzelnen Atomen. Dafs diese Bedingung erfüllt ist, ist um so weniger wahrscheinlich, je kleiner die Atomvolume und je kleiner die Atomgewichte sind. Thatsächlich haben die Elemente, für welche das Gesetz am wenigsten gilt, Beryllium, Bor und Kohlenstoff, die kleinsten Atomvolume 5,6, 4,0 und 3,6 bei kleinen Atomgewichten, während Lithium, für welches das Gesetz gilt, das Atomvolumen 11,9 besitzt. Aus der Ableitung des Gesetzes folgt ferner, dafs ein Element, dessen Gasmoleküle aus einzelnen Atomen bestehen, im festen Zustande eine doppelt so grofse specifische Wärme besitzt, als bei constantem Volumen als Gas. Das ist bei dem Quecksilber der Fall. Dafs für Stickstoff, Chlor und Brom dasselbe zutrifft, mufs daran liegen, dafs bei ihnen die Arbeit, welche im gasförmigen Zustande gegen die Atomkräfte geleistet wird, klein ist gegen die Zunahme der lebendigen Kraft. *Bdl.*

P. Bachmetjeff und J. Wsharoff. Specifische Wärme von Amalgamen des Wismuths und des Magnesiums [1]. — Die beobachteten Werthe sind beträchtlich gröfser (bis + 28,5 Proc.) als die aus der Mischungsformel berechneten. Zweieinhalbprocentiges Wismuthamalgam hat eine maximale specifische Wärme. Die Verfasser schliefsen daraus, sowie aus den thermoelektrischen Eigenschaften dieses Körpers, auf eine chemische Verbindung $BiHg_{2},$. Auch die Existenz eines $MgHg_4$ scheint ihnen „mehr als wahrscheinlich“. *St.*

P. Bachmetjeff und P. Wsharoff. Thermometrische Untersuchungen von Amalgamen [2]. — Es wurden die Amalgame von Natrium, Cadmium, Magnesium, Zink und Blei untersucht. Während der Abkühlung und Erstarrung der geschmolzenen Amalgame der drei zuletzt genannten zeigte das eingetauchte Thermoelement ein stetiges Fallen der Temperatur, so dafs ein fester Schmelzpunkt nicht zu existiren scheint. Beim Cadmium fiel die Temperatur von 104° an beträchtlich langsamer als vorher, eine Erstarrung

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25 (Phys. Abth.) I, 115—137; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 906. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25 (Phys. Abth.) I, 237—255.

fand dabei jedoch nicht statt. Nur das Natriumamalgam verhielt sich den Legirungen ähnlich, so dafs eine Erstarrungstemperatur bestimmt werden konnte. Das Verhalten der Amalgame vergleichen die Verfasser mit dem Fällungsprocefs aus gesättigter (beim Natriumamalgam aus übersättigter) Lösung. *St.*

P. Bachmetjeff und P. Pentscheff. Calorimetrische Untersuchung des colloidalen Silbers [1]). — Die Verfasser fanden keinen constanten Werth für die specifische Wärme. Sie zeigte sich von den vorhergegangenen Erwärmungen und Abkühlungen abhängig und näherte sich mit der Zahl der Erwärmungen beständig abnehmend der specifischen Wärme des gewöhnlichen Silbers [2]). Bleibt der Stoff dann sich selbst überlassen, so nimmt seine specifische Wärme wieder etwas zu. Eine starke Aenderung dieses Werthes bei höheren Temperaturen erklären die Verfasser durch die Schmelzwärme des nicht vollständig ausgewaschenen Seignettesalzes, worauf auch die Aenderungen der Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen (über 80°), die Overbeck beobachtete, beruhen. *St.*

P. Bachmetjeff. Das specifische Gewicht von Amalgamen des Wismuths und des Magnesiums [3]). – Besonders für letzteres zeigte sich eine starke Abweichung von dem nach der Mischungsformel berechneten Werthe (bis um —22 Proc.). Die anderen bekannten Amalgame haben meist ebenfalls ein gröfseres Volumen als die Summe der Volumina der Componenten; nur Cadmium- und Kupferamalgam werden unter Volumverminderung gebildet. *St.*

P. Bachmetjeff. Einige physikalische Eigenschaften des Kupfervitriols [4]). — Die Untersuchung unternahm der Verfasser, um aus dem Verhalten des Krystallwassers Aufklärung über die Rolle des von ihm in den Amalgamen vermutheten „Krystallisationsquecksilbers" zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden zunächst die specifischen Gewichte s und die Ausdehnungscoëfficienten α einiger Hydrate des Kupfersulfats nach verschiedenen Methoden bestimmt:

Für $CuSO_4 + 5H_2O$ kryst. (30°)	$s = 2,276$	$\alpha = 0,000165$
„ $CuSO_4 + 5H_2O$ *amorph* [5])	$s = 2,264$	$\alpha = -0,000013$
„ $CuSO_4 + H_2O$ [5])	$s = 3,185$	
wasserfrei	$s = 3,516$	$\alpha = -0,0000245.$

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25** (Phys. Abth.), I, 138—155; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 905. — [2]) Diese Ueberführung in gewöhnliches Silber beobachtete auch Carey Lea, JB. f. 1892, S. 596. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25** (Phys. Abth.), I, 219—224; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **18**, 1028. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25** (Phys. Abth.), I, 265—294. — [5]) D. h. durch Wasseraufnahme aus dem Anhydrit gewonnen.

Diese Zahlen benutzt der Verfasser, um das specifische Gewicht und den Coëfficienten α für das in den Krystallen enthaltene Wasser zu berechnen. Die fünfte (bis 200° festgehaltene) Molekel hätte demnach $s_v = 0,252$ und die übrigen vier im Mittel gar nur $s = 0,0143$ und $\alpha = 0,000\,074$. Der Verfasser berechnet nun auf Grund der Annahme, dafs dieses Wasser *in gasförmigem Zustande gebunden* sein könne, einen Anziehungsdruck von 315 Atm. für die fünfte und 18 Atm. für die übrigen Molekel. Aus den specifischen Gewichten anderer Salze findet er für das gebundene Wasser $s = 2,2$ bis 0 und sogar negative Werthe, die ihm zweifelhaft erscheinen. Er untersuchte auch allen Ernstes, ob das Krystallwasser der Salze nicht bei Abkühlungen auf —17° Aenderungen des Aggregatzustandes aufweist. Die Arbeit enthält aufserdem noch zahlreiche Beobachtungen über den Verlust des gebundenen Wassers bei verschiedenen Temperaturen. *St.*

J. W. Retgers. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Salzen III[1]). — Retgers beschäftigt sich in der vorliegenden Abhandlung damit, Flüssigkeiten von möglichst hohem specifischem Gewichte ausfindig zu machen, die sich zur Dichtebestimmung wasserlöslicher Krystalle nach der Schwimmmethode eignen. Das von Brauns empfohlene Methylenjodid hat zwar schon eine Dichte von 3,3, die durch Auflösen von Jodoform auf 3,456 und durch Auflösen von Jod auf 3,548 erhöht werden kann. Weil es für viele Fälle aber wünschenswerth ist, noch schwerere Flüssigkeiten zu besitzen, hat Retgers versucht, solche herzustellen vornehmlich durch Auflösen schwerer, fester Körper in schweren Flüssigkeiten. Er hebt dabei hervor, dafs die Dünnflüssigkeit der Lösung eine wesentliche Bedingung ist für die exacte Ausführbarkeit der Schwimmmethode. Die Durchsichtigkeit ist jedoch nicht so unumgänglich nöthig, wenn man grofse Krystallindividuen zur Verfügung hat, deren Erscheinen am Spiegel oder am Boden der Lösung leicht beobachtet werden kann. Das specifische Gewicht des Methylenjodids steigerte er durch Auflösen von

Zinntetrajodid . . .	auf 3,481	bei 10°,
Arsentrijodid . . .	„ 3,449	„ 12°,
Antimontrijodid . .	„ 3,453	„ 12°.

Durch gleichzeitiges Auflösen von Zinnjodid und Arsenjodid erhielt er sogar eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 3,610 bei 12°. Er hält es indessen für möglich, dafs diese Zahl bei Anwendung des möglichst günstigen Mischungsverhältnisses noch um ein

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 328—344.

Weniges erhöht werden kann. Eine gesättigte Lösung von Jodarsen und Jodantimon in einem Gemische von Bromarsen und Jodmethylen besafs sogar die Dichte 3,70 bei 12°. Das specifische Gewicht des Bromarsens (3,540) kann durch Sättigung mit Zinnjodid bis auf 3,73 bei 15° gebracht werden. Eine gesättigte Lösung von Selen in Selenbromür hat wahrscheinlich nahezu die gleiche Dichte. Eine homogene Flüssigkeit von sehr hohem specifischem Gewichte (3,7 bis 3,8) dürfte das Jodal sein, $CJ_3.COH$, welches durch Einwirkung von HJ auf Chloral oder Bromal erhalten wird und jedenfalls schwerer als diese beiden Stoffe ($CBr_3COH = 3,34$) sein mufs. Zur praktischen Benutzung kann Retgers aus eigener Erfahrung vorläufig nur die Lösung von SnJ_4 in $AsBr_3$ empfehlen; Beobachtungen über die anderen hofft er demnächst mitzutheilen. Es erscheint ihm übrigens unwahrscheinlich, dafs es je gelingen dürfte, eine Flüssigkeit von gröfserer Dichte als 4 herzustellen, weil die schweren flüssigen Körper eine grofse Tendenz zeigen, in den festen Zustand überzugehen. Es scheint hier gewissermafsen eine natürliche Grenze für die gröfstmögliche Massenanhäufung in der Volumeinheit des flüssigen Zustandes zu bestehen. Dafs das metallische Quecksilber selber ein so viel höheres Gewicht hat, streitet nicht gegen diese Bemerkung, denn erstens ist es wesentlich anderer Natur als andere Flüssigkeiten und dann ist von 4 bis 13,6 keine Zwischenstufe bekannt. Es scheint dies, wie Retgers später zu zeigen hofft, sogar für die Amalgame zu gelten. *R.*

G. Wulff. Ueber die Circularpolarisation des Lichtes in den Krystallen des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats [1]). — Die vom Verfasser früher (Zeitschr. Kryst. 17, 592) an wasserfreiem Kaliumlithiumsulfat beobachtete Circularpolarisation, die später von Traube an demselben Salz nicht nachgewiesen werden konnte, kann, wie der Verfasser sich überzeugt hat, manchmal dadurch zum Verschwinden gebracht werden, dafs ein rechtsdrehender und ein linksdrehender Krystall sich zu einem Zwilling nach der Basis verbinden, wodurch sich dann die Wirkungen aufheben. *Br.*

H. Traube. Ueber die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und krystallisirten Maticocampher [2]). — Viele in Lösung resp. im geschmolzenen Zustande das Licht stark drehende Körper zeigen im krystallisirten Zustande (soweit das Krystallsystem eine Beobachtung zuläfst) eine sehr geringe Circularpolarisation; diese Erscheinung hat einige Forscher (Des

[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 255—256. — [2]) Daselbst 22, 47—51.

Cloizeaux, Mallard) zu der Annahme geführt, dafs die optische Activität des Krystalls von der chemischen molekularen Drehung des betreffenden Körpers im gelösten und geschmolzenen Zustande ganz unabhängig sei. Da die Erscheinung, aufser am Amylaminalaun und Strychninsulfat, noch bei keinem anderen Körper genau untersucht worden ist, so unternahm es der Verfasser, den Maticocampher nach dieser Richtung zu untersuchen. Beim Vergleich der Zahlen für die Drehung des Camphers im festen Zustande, in 10,06proc. Chloroformlösung und in geschmolzenem Zustande (bei verschiedenen Temperaturen oberhalb 100°) zeigte sich, dafs die beiden letzten Zahlen einander gleich sind, und dafs die optische Drehung im krystallisirten Zustande etwa achtmal so stark ist, wie die molekulare. Es wurde z. B. erhalten: geschmolzen bei 108° $[\alpha]_D = -28{,}45^{\circ}$, in Chloroformlösung bei 15° $[\alpha]_D = -28{,}73^{\circ}$, Drehung einer 1 mm dicken Krystallplatte $= -2{,}4^{\circ}$. Ein Zusammenhang zwischen der molekularen Drehung und der optischen Activität im Krystall scheint also nicht zu bestehen, nur ist der Sinn der Drehung derselbe. Zum Schlufs giebt der Verfasser eine Zusammenstellung aller bekannten optisch activen Substanzen, die in isotropen oder optisch einaxigen Krystallen krystallisiren. *Br.*

J. Amann. Pleochroismus gefärbter Bacterienzellen [1]). — Die Zellmembran gewisser Spaltpilze zeigt nach künstlicher Färbung mitunter einen deutlichen, obschon schwachen Pleochroismus. Es liegt also eine Doppelbrechung des Lichtes vor. Beim Anthraxpilz findet die stärkste Absorption statt, wenn die Längsrichtung des Bacillus senkrecht zur Polarisationsebene des Lichtes gestellt ist. Wahrscheinlich befindet sich der Farbstoff in der Membran in krystallinischem doppelbrechendem Zustande. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dafs gefärbte Bacterien bei geeigneter Beobachtung stets die Farbe der Farbstoffkrystalle zeigen. Freilich können auch die eingelagerten Krystalle einer chemischen Verbindung zwischen Farbstoff und Zellstoffen zugehören. *R.*

W. Barlow. Ueber den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Körper. Die Symmetrie der Krystalle erklärt durch Anwendung der Atomtheorie von Boscovich auf die chemische Atomtheorie [2]). — In Anlehnung an Boscovich fafst Barlow die Atome als materielle Punkte auf, die auf einander Kräfte ausüben, und zwar abstofsende bei

---

[1]) Centralbl. für Bacter. u. Parasitenk. **13**, 775—780. — [2]) Rep. Br. Assoc. 1891, S. 581—582; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 896.

Entfernung ihrer Centra unterhalb, anziehende bei Entfernung ihrer Centra oberhalb einer gewissen Grenze. Er sucht darzuthun, dafs auf Grund dieser Hypothese die Symmetrieformen der Krystalle sich dann allein aus der Anzahl und der Art der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Atomen eines Moleküls herleiten lassen. Weil die Atome im Molekül sich im Wesentlichen so anzuordnen streben, dafs die potentielle Energie ein Minimum wird, so läuft das Problem darauf hinaus, die dichteste Packung einer bestimmten Anzahl von Kugeln unter bestimmten Nebenbedingungen zu ermitteln. *R.*

A. E. Tutton. Ueber den Zusammenhang zwischen der Gröfse der Winkel der Krystalle von isomorphen Salzreihen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monosymmetrischen Reihe von Doppelsulfaten $R_2MSO_4 . 6 H_2O$ [1]. — Es wurden die Salze $R_2MSO_4 . 6 H_2O$ krystallographisch untersucht. Hierbei bedeutet R Kalium, Rubidium und Cäsium, M Magnesium, Zink, zweiwerthiges Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium, so dafs im Ganzen 24 isomorphe Salze untersucht wurden. Der Verfasser fafst seine Ergebnisse in mehreren Schlufsfolgerungen zusammen. Am leichtesten von allen Doppelsulfaten bilden sich diejenigen, in denen Cäsium das Alkalimetall ist, am schwersten die Salze des Kaliums, während Rubidium eine Zwischenstellung einnimmt. Wiewohl an allen isomorphen Krystallen dieser Reihe dieselben Flächen auftreten, zeigen sich doch beträchtliche Habitusunterschiede. Alle Salze des nämlichen Alkalimetalls haben gleichen Habitus. Dagegen ist der Habitus der Kaliumsalze sehr verschieden von dem Habitus der Cäsiumsalze und der Habitus der Krystalle der Rubidiumsalze steht gewöhnlich dazwischen. Der Axenwinkel β ändert sich bei einer Aenderung des Alkalimetalls ziemlich beträchtlich. Er ist bei den Cäsiumsalzen am gröfsten, bei den Kaliumsalzen am kleinsten und die Differenzen sind einfach proportional den relativen Differenzen zwischen den Atomgewichten der ausgewechselten Alkalimetalle. Für die übrigen Krystallwinkel gilt nicht dieselbe Proportionalität. Immer liegen die Winkel der Rubidiumsalze zwischen den Winkeln der entsprechenden Kalium- und Cäsiumsalze. Die Differenzen in den Gröfsen mancher Winkel, namentlich aus der Prismenzone, sind zwischen Cäsium- und Rubidiumsalzen sehr viel gröfser als zwischen Rubidium- und Kaliumsalzen. Der Einflufs des Atom-

[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 491—573.

gewichts des Alkalimetalls ist also auf gewisse Winkel stärker, als der einfachen Proportionalität entspricht. Je mehr sich die Winkel von der Prismenzone der Zone der Orthoaxe nähern, um so geringer werden die Abweichungen von der einfachen Proportionalität zwischen Differenz der Winkel und Differenz der Atomgewichte des Alkalimetalls. Während eine Aenderung der Alkalimetalle bei vielen Winkeln eine Aenderung um mehr als einen Grad herbeiführt, ist eine Aenderung des zweiwerthigen Metalls ohne wesentlichen Einfluſs. Weil sich die Einflüsse der Winkeländerung auf die Axenverhältnisse theilweise compensiren, zeigen diese keine groſsen Aenderungen beim Ersatz eines Metalls durch ein anderes. Indessen zeigt sich auch hier, daſs für Salze desselben zweiwerthigen Metalls die Axenverhältnisse des Rubidiumsalzes zwischen denen des Kalium- und Cäsiumsalzes liegen und näher an ersteren. *Bdl.*

G. Wyrouboff. Ueber den Polymorphismus und die Pseudosymmetrie [1]. — Als Polymorphismus bezeichnet Wyrouboff zum Unterschied von der Isomerie das Vorkommen eines chemischen Stoffes in mehreren ähnlichen Krystallformen, die sich in einander unter gegebenen Bedingungen sprungweise umwandeln können, niemals aber stetige Uebergänge aufweisen. Er nimmt an, daſs die chemischen Moleküle nach einem gewissen „Molekülgitter" zunächst die krystallographischen Moleküle aufbauen, die sich dann in einem „Partikelgitter" zum Krystall zusammensetzen. Für gewöhnlich sind beide Gitter mit einander identisch. Wenn die Moleküle sich in mehreren Gittern bei der Partikelbildung anordnen können, so liegt Polymorphismus vor, und zwar „directer", wenn in derselben Weise auch das Partikelgitter eine Umwandlung erfährt. Bleibt letzteres dagegen unverändert erhalten, so zerfällt der Krystall in einzelne Partikelchen („indirecter" Polymorphismus). Auch die pseudosymmetrischen Formen haben ungleiche Molekül- und Partikelgitter, die sich in verschiedenen um eine Axe symmetrischen Lagen durchdringen und so scheinbar einen Krystall höherer Symmetrie ergeben. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird eine Aenderung der Krystallform in der Weise bewirkt, daſs schlieſslich die wahre, niedrigere Symmetrie zu Tage tritt. Im zweiten Theile der Arbeit theilt Wyrouboff die Resultate einer Anzahl von Untersuchungen polymorpher Substanzen mit, die er gröſstentheils mit Hülfe des von

---

[1]) Bull. soc. min. 13, 277—319; 14, 233—283; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 408.

ihm construirten Erhitzungsmikroskops durchführte. Sie erstrecken sich auf einige Bichromate und Sulfate der Alkalien, sowie auf die Doppelsulfate derselben mit den Erdalkalien und Schwermetallen. Alle erleiden bei genügender Temperaturerhöhung mehr oder weniger ausgesprochene Umwandlungen der Krystallform, die sich besonders in dem optischen Verhalten zu erkennen geben. Wyrouboff schliefst aus seinen Resultaten, dafs wahre Isomorphie nur bei identischer Krystallstructur und folglich auch nahezu gleichen optischen Eigenschaften eintreten kann. Die anderen Fälle, wo nur ähnliche Krystallformen vorliegen und trotzdem ein Zusammenkrystallisiren in beliebigen Verhältnissen beobachtet wird, will er nur als Pseudoisomorphismus gelten lassen, da die physikalischen Eigenschaften nicht einen stetigen Uebergang zeigen. *R.*

G. Wyrouboff[1]). Sublimation von gelbem und rothem Quecksilberjodid[2]). — Das gelbe und rothe Quecksilberjodid sublimiren leicht, ohne ihren Zustand zu ändern, beim Erhitzen unterhalb des Umwandlungspunktes, der bei 130° liegt. Beide Dämpfe haben verschiedene Dichte, wie die Krystalle selbst; der gelbe Dampf sammelt sich im oberen, der rothe im unteren Theile des Rohres. Die durch Sublimation erhaltenen gelben Krystalle sind relativ stabil und lassen sich mehrere Tage aufbewahren. Sie verwandeln sich augenblicklich in das rothe Bijodid, wenn man sie mit einem harten Körper reibt. Aus der Plötzlichkeit dieser Umwandlung schliefst der Verfasser, dafs die beiden Modificationen nicht polymer sein können. Er betont die Nothwendigkeit, den Unterschied zwischen Polymerie und Polymorphie festzuhalten. *C.*

C. Friedel. Ueber Polymerie und Polymorphie[3]). — Von Wyrouboff (Bull. soc. chim. [3] **9**, 216 u. 231) wird die Ansicht vertreten, dafs unterhalb des Umwandlungspunktes bei 130° die Lösungen des Quecksilberjodids in Aethylenjodid, sowie auch der Dampf durch Moleküle der gelben Modification gebildet werden oberhalb durch solche der rothen. Eine Verschiedenheit des Molekulargewichtes könnte sonach nicht den Unterschied bedingen, derselbe wäre vielmehr in einer Structurdifferenz zu suchen. Friedel betont demgegenüber die gewöhnliche Auffassung, dafs das Molekül der gelösten Substanz identisch sei mit dem der

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 291—292. — [2]) Die Arbeit ist ohne Titel im fortlaufenden Sitzungsbericht enthalten. Der deutsche Titel ist dem Chem. Centr. entnommen. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 292.

gasförmigen, und dafs eine Erklärung der Polymorphie durch Polymerie doch immerhin noch die beste bleibe. *R.*

Ch. Astre. Darstellung von blauem Kupferacetat [1]). — Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Grünspan erhält man bei einem specifischen Gewicht der Lösung von 1,15 nur blaue Krystalle von Kupferacetat, bei einem specifischen Gewicht von 1,10 nur grüne Krystalle und bei dazwischen liegenden Dichten der Lösung ein Gemisch von grünen und blauen Krystallen. Blaue Krystalle entstehen auch, wenn feuchter Grünspan der Kälte ausgesetzt wird. *Bdl.*

Hugo Schiff. Ueber colloidale Modificationen krystallisirbarer Salze [2]). — Anschliefsend an eine Notiz von G. Buchner [3]) über eine colloidale Modification von Baryumsulfat werden folgende Thatsachen mitgetheilt: Alkoholische Lösungen von Baryum- oder Bleiacetat werden durch Schwefelsäure als kleisterartige Massen gefällt. Setzt man zu einer solchen Lösung von Baryumacetat einen Tropfen Schwefelsäure, so scheidet sich das Baryumsulfat am Boden als durchsichtige Gallerte ab. Durch Alkohol wird aus einer concentrirten wässerigen Lösung von neutralem Kaliumtartrat ein leimartiges, nicht krystallisationsfähiges Oel abgeschieden. Aus einer mit Alkohol nur unvollständig gefällten Lösung von Kaliumtartrat fällt durch freie Weinsäure der Weinstein als schlammige Masse. Bleitartrat löst sich in concentrirterem Ammoniak auf, die Lösung erstarrt bei grofser Concentration zu einer ziemlich festen Gallerte. Ob diese amorphen Fällungen wirklich colloidale Substanzen sind, wird unentschieden gelassen. *Hz.*

Heinrich Vater. Ueber den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats [4]). — *I. Theil.* Die mineralogisch und geologisch so interessante Frage nach dem Einflufs der Entstehungsbedingungen eines Minerals auf dessen Form wurde vom Verfasser durch eine Reihe von Versuchen am Calciumcarbonat, welches sich durch besonderen Formenreichthum auszeichnet, untersucht. Da unter denjenigen Factoren, welche die Krystallisation beeinflussen, die neben der auskrystallisirenden Substanz in derselben Flüssigkeit gelösten oder mit ihr zusammen auskrystallisirenden Substanzen (sogen. „Lösungsgenossen“ nach dem Verfasser) eine besonders grofse Rolle spielen, so wandte sich der Verfasser dieser Seite der Frage zu. Zunächst wurde in

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 28, 542; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 141. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1000. — [3]) Daselbst, S. 878. — [4]) Zeitschr. Kryst. 21, 433—489.

Uebereinstimmung mit früheren Arbeiten constatirt, dafs vollkommen reines Calciumcarbonat aus seiner wässerigen, kohlensäurehaltigen Lösung wesentlich nur in der Form des Grundrhomboëders krystallisirt. Die weiteren Versuche wurden auf zwei Weisen ausgeführt: zunächst liefs der Verfasser Lösungen eines Calciumsalzes und eines Bicarbonats in einander diffundiren; es wurde Bicarbonat statt eines Carbonats genommen, weil es sich zeigte, dafs bei Anwendung des ersteren gröfsere Calciumcarbonatkrystalle entstehen, während die freie Kohlensäure ganz ohne Einflufs ist; als Lösungsgenosse diente hierbei das neben dem Calciumcarbonat durch Wechselwirkung entstehende Salz, oder, in manchen Fällen, eine von vornherein der Calcium- oder Bicarbonatlösung zugegebene Substanz. Ferner aber liefs der Verfasser Calciumbicarbonatlösungen, die mit dem betreffenden Lösungsgenossen versetzt waren, verdunsten. Folgende Lösungsgenossen kamen im Allgemeinen in Anwendung: Kaliumchlorid und -nitrat, Natriumchlorid und -nitrat, Calciumsulfat, Baryumcarbonat. Es zeigte sich nun einerseits, dafs verschiedene Lösungsgenossen und auch verschiedene Mengen desselben Lösungsgenossen auf die Krystallform und den Habitus der entstehenden Calciumcarbonatkrystalle verschiedenen Einflufs haben; andererseits aber, dafs manchmal unter verschiedenen Entstehungsbedingungen dieselbe Krystallisation entsteht. Die Aragonitform liefs sich aber kein einziges Mal nachweisen. Durch Diffusion entsprechender Lösungen liefsen sich Kalkspathkrystalle herstellen, die bis zu 18,77 Proc. Baryumcarbonat enthielten. Das specifische Gewicht dieser Mischkrystalle erwies sich als eine additive Eigenschaft ihrer Zusammensetzung. Es wurde schliefslich, neben den bekannten zwei Modificationen des Calciumcarbonats (Kalkspath und Aragonit), noch eine dritte — monokline oder asymmetrische — beobachtet, welche sphärische Aggregate bildet, das spec. Gew. = 2,54 besitzt und sich auch isomorph mit Baryumcarbonat mischt. *Br.*

Heinrich Vater. Ueber den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats [1]). — *II. Theil: Krystallisation des Calciumcarbonats aus sogenannten verdünnten Lösungen.* An der Hand der Versuche von Schlösing (Compt. rend. 72, 1552 und 74, 70) über die Einwirkung von Kohlensäure auf in Wasser suspendirtes Calciumcarbonat schliefst der Verf. zunächst, dafs eine kohlensäurehaltige wässerige Calciumcarbonatlösung stets eine in Bezug auf Calciumcarbonat gesättigte Lösung

[1]) Zeitschr. Kryst. 22, 209—228.

darstellt, die daneben freie Kohlensäure und eine in ihrem Maximum von letzterer abhängige Menge Calciumbicarbonat, CaC_2O_5, enthält. Eine Reihe von Versuchen mit kohlensäurehaltigen und kohlensäurefreien Calciumcarbonatlösungen zeigte, dafs durch Verdunstung von Kohlensäure und Wasser aus ersteren — von Wasser aus letzteren (bei einer Temperatur von 5 bis 20°) — stets nur Kalkspath ausgeschieden wird. Im Gegensatz hierzu hatten früher Rose und Credner gefunden, dafs beim Verdunsten verdünnter (d. h. wenig Calciumbicarbonat enthaltender) Lösungen von kohlensaurem Calcium Aragonit entsteht. *Br.*

Georges Woulff. Sur les poids spécifiques des cristaux isomorphes [1]). — Das specifische Volumen eines Mischkrystalls ist eine lineare Function der specifischen Volumina seiner isomorphen Componenten. Das weist darauf hin, dafs wir einen Mischkrystall durch Aneinanderlagerung gleicher Massen (Krystallmoleküle) der Componenten uns entstanden denken können. Dann aber ist es nothwendig — um unserer Anschauung über die homogene Structur eines Krystalls Rechnung zu tragen —, dafs die Volumina dieser gleichen Massen der Componenten entweder einander gleich sind, oder im rationalen Verhältnifs zu einander stehen. Der Verfasser zeigt nun an einer Reihe von Beispielen, dafs dies zutrifft: die specifischen Volumina (oder auch die specifischen Gewichte) vieler isomorpher Körper verhalten sich wie ganze Zahlen. Man kann also sagen: die Massen der Krystallmoleküle isomorpher Substanzen sind gleich und ihre Volumina stehen im rationalen Verhältnifs zu einander; oder auch: die Massen der Krystallmoleküle isomorpher Substanzen stehen im rationalen Verhältnifs zu einander und ihre Volumina sind gleich. *Br.*

A. V. Harcourt und F. W. Humphrey. Ueber die Beziehung zwischen der Zusammensetzung eines Doppelsalzes und der Zusammensetzung und Temperatur der Lösung [2]). — Harcourt und Humphery untersuchten die Zusammensetzung der Krystalle, die sich aus der gemeinschaftlichen Lösung von Eisenchlorür (?) und Salmiak unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und der Concentration absetzen. Das Verhältnifs beider Salze im Doppelsalze war dem Verhältnifs in der Lösung stets nahe proportional, doch war der Proportionalitätsfactor sehr stark von der Temperatur abhängig. *R.*

J. L. C. Schröder van der Kolk. Beiträge zur Kenntnifs der

---

[1]) Compt. rend. 116, 1400—1402. — [2]) Rep. Br. Assoc. Cardiff 1892, 608; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 185.

Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid[1]). — Die Frage nach der Natur dieser Mischkrystalle ist noch durchaus eine schwebende. Retgers hat darauf hingewiesen, dafs es noch gar nicht feststeht, was sich eigentlich mit dem Salmiak mischt, ob dies wasserfreies Eisenchlorid oder eins seiner Hydrate, oder auch das Doppelsalz $4 NH_4Cl + Fe_2Cl_6 + 2 Aq.$ ist. Retgers neigt am meisten der letzteren Ansicht zu, indem er angiebt, dafs weder das wasserfreie Eisenchlorid noch eins seiner Hydrate regulär krystallisirt. Schröder van der Kolk hat die Krystallmischungen von Salmiak mit den Chloriden des Eisens, Kobalts, Nickels und Cadmiums einer näheren Untersuchung unterzogen. Er hat dabei die sehr auffallende Thatsache constatirt, dafs die Krystalle beim Wachsen eine schichtenweise Aenderung ihrer optischen Eigenschaften zeigen, die auf der Verschiebung der Concentrationsverhältnisse zu beruhen scheint. Durch eine Anzahl von Figuren werden die resultirenden, theilweise sehr eigenartigen Krystallformen illustrirt. Nach dem vollständigen Eintrocknen der Lösung zeigen die Krystalle noch insofern verschiedenes Verhalten, als manche in Stücke springen, manche aber langsam die Structur der einzelnen Schichten ändern. Auch solche Mischkrystalle, die neben dem Salmiak zwei der Metallchloride enthielten, wurden hergestellt. Von besonderem Interesse für die Frage nach der Natur der Mischkrystalle Salmiak-Eisenchlorid war es, die Mischungsreihe bis in die Nähe des reinen Eisenchlorids zu verfolgen. Die Schwierigkeit, dafs stark eisenhaltige Lösungen hygroskopisch sind und nur schwer krystallisiren, umging Schröder van der Kolk durch Anwendung eigenartiger Mikroexsiccatoren. Er beobachtete, dafs solche stark eisenhaltige Lösungen dem Salmiak ähnliche isotrope Mischkrystalle und daneben auch solche monoklinen Charakters absetzen. Nähere Bedingungen für das Entstehen der einen oder der anderen Form vermochte er indessen nicht festzustellen. Er kommt auf Grund dieser Beobachtungen zu dem Schlufs, dafs neben der gewöhnlichen monoklinen noch eine isotrope Form des Eisenchlorids oder eines seiner Hydrate $[Fe_2Cl_6 . 8 H_2O(?)]$ existirt, die mit dem Salmiak die Mischkrystalle bildet. *R.*

J. W. Retgers. Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus. VIII[2]). — XX: *Ueber die Eisensalmiakwürfel.* Retgers bestätigt die Beobachtung von Schröder van der Kolk[3]), dafs aus ganz

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 167—173. — [2]) Daselbst 12, 583—622. — [3]) Daselbst 11, 167—173.

concentrirten Lösungen von Eisenchlorid zuerst farblose isotrope Krystalle eines unbekannten Hydrates anschiefsen, während nachher die monoklinen Krystalle des dunkelrothen Hydrates mit 7 H_2O gebildet werden. Er überzeugte sich durch besondere Versuche, dafs die regulären Krystalle nicht etwa beigemischten Verunreinigungen (Eisenchlorür oder Eisennitrat) zuzuschreiben sind, sondern, dafs sie sich auch aus absolut reinem Eisenchlorid bildeten. Retgers ist jedoch nicht wie Schröder van der Kolk der Ansicht, dafs es sich hier um wasserfreies Eisenchlorid oder ein Hydrat mit 8 H_2O handeln kann. Die von Roozeboom dargestellten Hydrate weisen die Regelmäfsigkeit auf, dafs die Färbung mit zunehmendem Wassergehalte abnimmt, und dem erwähnten farblosen Hydrate müfste somit eine Stelle noch jenseits des blafsgelben $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$ angewiesen werden (vielleicht $Fe_2Cl_6 + 18 H_2O$?). Auch die Annahme von Schröder van der Kolk, dafs das farblose Eisenchloridhydrat mit Salmiak sich im Eisensalmiak isomorph mischt, theilt Retgers nicht. Eine wahre isomorphe Mischung hält er wegen der chemischen Verschiedenheit der beiden Metalle überhaupt für ausgeschlossen, und dafs das farblose Hydrat mit dem farblosen Salmiak dunkelrothe Mischkrystalle giebt, scheint ihm gleichfalls unwahrscheinlich. Die befriedigendste Erklärung für die Bildung der letzteren bleibt nach seiner Ansicht die Annahme einer directen Einlagerung des monoklinen $Fe_2Cl_6 + 7$ Aq. in den farblosen Salmiak. Den Beschlufs des Abschnitts bilden einige historische Bemerkungen über den Eisensalmiak. — *XXI. Tellur mischt sich nicht, wie Selen, isodimorph mit Schwefel.* Retgers führt gegen die Annahme einer Isomorphie oder Isodimorphie zwischen Schwefel und Selen einerseits und Tellur andererseits folgende Gründe an: 1. Den auffallenden Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat, während eine solche zwischen letzterem und dem Kaliumseleniat deutlich zu beobachten ist. 2. Die Isomorphie (resp. Isodimorphie) zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat. Auch in anderer Hinsicht ist das Kaliumtellurat den Platinmetallsalzen sehr ähnlich, indem es nämlich wie die entsprechenden Verbindungen derselben ($K_2OsO_4 + 2$ Aq., $K_2RuO_4 +$ Aq.) grofse Neigung zur Bildung von Hydraten besitzt, die bei dem Sulfat und dem Seleniat fehlt. 3. Der Mangel an Mischfähigkeit zwischen Schwefel und Tellur, während Schwefel und Selen sich leicht mischen. Letzteres kann leicht constatirt werden, wenn beide Elemente neben einander in Schwefelkohlenstoff oder in Jodmethylen gelöst werden. Es scheiden sich dann beim Ab-

dunsten zwei scharf getrennte isomorphe Mischungsformen aus, gelbbraune Pyramiden und blutrothe Blättchen. Für das Tellur war bisher noch kein Lösungsmittel bekannt; Retgers ist es indessen gelungen, im Jodmethylen ein solches aufzufinden, das freilich nur wenig Tellur aufnimmt (0,1 Proc.), aber selbst durch diese geringe Menge schon dunkelroth gefärbt wird. Daneben aufgelöster Schwefel scheidet sich in farblosen bis blafsgelben Pyramiden ab, denen nicht die geringste Tellurmenge beigefügt sein kann, da letztere sich sofort durch rothe Färbung der Pyramiden (wie Selen im analogen Falle) verrathen würde. Das Tellur krystallisirt in krystallähnlichen oder auch wurstförmigen Metallkörnern aus. Mischungsversuche zwischen Selen und Tellur wurden nicht unternommen, da beide Elemente dunkel gefärbte Krystalle bilden. 4. Die Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, welche Neigung nicht vorkommt bei Schwefel und Selen. 5. Die Stelle des Tellurs im periodischen System. Gegenüber diesen Argumenten hält Retgers es für belanglos, dafs die neuerdings von Muthmann und Schäfer[1]) dargestellten Verbindungen: die Bromselenate K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$ in dunkelrothen Octaëdern krystallisiren und dem K_2TeCl_6 vollkommen ähnlich sind. Isomorphie so complicirter Moleküle läfst keinerlei Rückschlufs auf Isomorphie der einzelnen Elemente zu. Retgers weist darauf hin, dafs auch Kalialaun und Natriumalaun isomorph sind, während die einfacheren Salze des Kaliums und des Natriums dies erwiesenermafsen nicht sind. Dafs das Tellur nicht zum Schwefel und Selen, sondern zu den Platinmetallen gehört, erachtet Retgers demnach zwar nicht für streng erwiesen, aber für äufserst wahrscheinlich. — *XXII. Ueber die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittelst organischer Farbstoffe.* Viele als Minerale vorkommende Krystalle zeigen Färbungen, die offenbar nicht von isomorphen Beimischungen gefärbter anorganischer Salze herrühren, sondern durch die Gegenwart organischer Stoffe bedingt scheinen. Retgers zählt hierzu in erster Linie die gefärbten Quarze und Flufsspathe, dann auch die beiden Varietäten des Steinsalzes, der Edelsteine u. s. w. Er nimmt an, dafs die aus anderen Gründen in vielen Fällen direct nachweisbaren Einschlüsse von Kohlenwasserstoffen die Entstehung der (meist blauen) Färbung bedingen. Dafs die künstliche Färbung durch Auflösen von Kohlenwasserstoffen in den Schmelzflüssen der ent-

[1]) Ber. 26, 1008—1016.

sprechenden Salze (z. B. NaCl) bisher nicht gelungen ist, hält er nicht für einen Gegengrund. Nach seiner Ansicht sind die in der Natur aufserdem mitwirkenden Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur) nur noch nicht genügend bekannt. (Den sehr gewichtigen Gegengrund, dafs es Becquerel nämlich gelungen ist, ungefärbte Salze durch elektrische Wellen zu färben, führt Retgers freilich nur beiläufig an.) Versuche, aus gefärbten Salzlösungen farbige Salzkrystalle zu erhalten, sind bisher nur von Sénarmont und Lehmann ausgeführt. Beide haben in einer Reihe von Fällen positive Erfolge zu verzeichnen gehabt. Um ihre Resultate zu vervollständigen, hat Retgers gleichfalls eine grofse Zahl von Krystallisationsversuchen unternommen. Im Allgemeinen hat er gefunden, dafs die Salze aus den farbigen Lösungen ungefärbt auskrystallisiren, nur wenige Ausnahmen von dieser Regel konnten beobachtet werden. Die zur Verwendung kommenden Farbstoffe waren durchweg organischer Natur, meistens Anilinfarben. Wo sich diese in den Salzlösungen nicht in genügendem Mafse lösten, wurde die Löslichkeit durch einen Alkoholzusatz oder durch Erwärmen erhöht. Die Vermuthung Sénarmont's, dafs wasserhaltige Salze die Farbe besonders leicht annehmen, konnte nicht bestätigt werden; ebenso erwies sich eine Hypothese von Retgers selbst als unzutreffend, nach welcher nämlich die Salze mit grofsen Molekülen (Doppelsalze) leichter Gelegenheit zur Farbstoffaufnahme in den intramolekularen Räumen bieten würden. Die gefundenen Resultate bestätigen also das alte Mitscherlich'sche Grundgesetz des Isomorphismus, nach welchem zur innigen Mischung zweier krystallinischer Substanzen chemische Analogie derselben nothwendig ist. Es scheint bei der Krystallbildung das Bestreben, nicht in das Krystallgefüge passende Molekeln herauszudrängen, zu bestehen. Dafs manche Salze, wie Strontiumnitrat, Salmiak u. s. w., leicht Farbstoffe in sich aufzunehmen vermögen, hat seinen Grund möglicher Weise in einer netzartigen Anordnung ihrer Moleküle im Krystallgefüge. *R.*

Hermann Traube. Ueber die Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfit[1]). — Es wurde vom Verfasser die Fähigkeit, isomorphe Mischkrystalle zu bilden, bei zwei Salzpaaren eingehend untersucht: beim Natriumsulfit und Natriumcarbonat mit $7 H_2O$ und bei denselben Salzen mit $10 H_2O$. Es wurden aus wechselnden Mengen der Componenten Lösungen hergestellt und die Zusammensetzung — und soweit es möglich

[1]) Zeitschr. Kryst. 22, 143—149.

war, die krystallographischen Constanten der beim Auskrystallisiren sich ausscheidenden Bodenkörper — bestimmt. Es zeigte sich, dafs beide Salzpaare Mischkrystalle bilden. Die Salze mit $7 H_2O$ zeigen die Erscheinung der Isodimorphie: Krystalle mit vorwiegendem Natriumcarbonatgehalt sind mit dem Salze $Na_2CO_3 . 7 H_2O$ isomorph (rhombisch), diejenigen mit vorwiegendem Natriumsulfitgehalt zeigen Isomorphie mit dem reinen (monoklinen) $Na_2SO_3 . 7 H_2O$. Bei den Salzen mit $10 H_2O$ konnte nur ein Theil der Mischungsreihe (von reinem $Na_2CO_3 . 10 H_2O$ an bis zu einem Salze mit 0,182 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Na_2CO_3) erhalten werden — und die erhaltenen Mischkrystalle waren mit dem Anfangsgliede der Reihe isomorph. Das Salz $Na_2SO_3 . 10 H_2O$ ist für sich noch nicht krystallographisch untersucht worden. Aus der Isomorphie eines schwefligsauren Salzes mit einem kohlensauren glaubt der Verfasser auf die symmetrische Structur des ersteren schliefsen zu können. Mischkrystalle von Natriumstannat (Na_2SnO_3) und Natriumsilicat (Na_2SiO_3) mit Natriumsulfit und Natriumcarbonat gelang es dem Verfasser nicht zu erhalten. Auch beim Natriumhypophosphit, $Na_2PO_3 + 5 H_2O$, tritt die Erscheinung nicht auf, was aber plausibel erscheint, da die Unterphosphorsäure eine vierbasische Säure ist und dem Natriumsalz daher die Formel $Na_4P_2O_6 . 10 H_2O$ zuertheilt werden mufs. *Br.*

Thermochemie.

M. Rubner. Die Quelle der thierischen Wärme[1]. — Nach einem historischen Ueberblick über die bisherigen Arbeiten, betreffend die Bestimmung der von Thieren abgegebenen Wärme in Abhängigkeit von den in ihnen verbrannten Stoffen, beschreibt der Verfasser seine eigenen diesbezüglichen Versuche. Sie wurden in einem, von ihm eigens construirten Apparat ausgeführt, in welchem das zu untersuchende Thier (es wurde mit Hunden gearbeitet) so eingesperrt wurde, dafs es in vollkommener Ruhe verharren und keine äufsere Arbeit leisten konnte. Zweck der Versuche war, festzustellen, ob die vom Thier nach aufsen abgegebene Wärme mit der Verbrennungswärme der zersetzten Stoffe übereinstimmt. Zu diesem Zwecke wurde einerseits die Wärmeabgabe von Seiten des Thieres an das Calorimeter, anderer-

[1]) Zeitschr. Biol. 30, 72—142.

seits die Stoffzersetzung (die ausgeathmete Kohlensäure und der ausgeathmete Wasserdampf, und die im Harn und Koth befindlichen Spaltungsstücke des Eiweifs und Fetts) bestimmt, wobei sich die Versuche auf die Hungerperiode, Fettzufuhr, Fett- und Fleischzufuhr und reine Fleischzufuhr erstreckten. Es zeigte sich, dafs die aus den Verbrennungszahlen der als Nahrung dienenden Stoffe berechnete Wärmemenge (nach Abzug der Verbrennungswärme des Harns und Koths) mit der direct gemessenen in sehr guter Uebereinstimmung steht (bis auf 0,4 Proc.). Da eine Bewegung des Thieres und auch ein Energieverlust durch äufsere Arbeit durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen war, so bieten die Versuche des Verfassers einen exacten experimentellen Beweis dafür, dafs die Lehre von der Erhaltung der Kraft auch auf das thierische Leben anwendbar sei, bei welchem ein bestimmter Energievorrath in unveränderter Quantität durch den Thierkörper hindurchgeht. *Br.*

E. Blafs. Bestimmung von Flammentemperaturen[1]. — Aus der Wärmetönung bei der Verbrennung von kalter Luft mit kaltem Wassergas berechnet Blafs unter Annahme der bei gewöhnlicher Temperatur für Kohlensäure und Wasserstoff gültigen specifischen Wärmen die Verbrennungstemperatur von 2650°. [Die Berücksichtigung der Dissociation der Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Sauerstoff würde die Zahl freilich modificiren! d. R.] Da nun Platin bei 1775° schmilzt, so müfste demnach die Temperatur der Wassergasflamme dazu ausreichend sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Blafs weist zur Erklärung auf die Beobachtungen von Le Chatelier hin, nach welchen in höherer Temperatur die specifischen Wärmen der Gase zunehmen. Unter Zugrundelegung der aus der Formel von Le Chatelier berechneten specifischen Wärmen ergiebt sich dann die Temperatur der Wassergasflamme nur zu 1700°, was zum Schmelzen des Platins freilich nicht ausreichen würde. *R.*

Aguitton. Beziehung zwischen Leuchtkraft und Verbrennungswärme des Steinkohlengases[2]. — Nach eigenen Messungen an mehr als 100 Gasproben findet Aguitton, dafs die Leuchtkraft mit der Verbrennungswärme zunimmt. Zwischen gewissen Grenzen gilt die Beziehung: Verbrennungswärme = Leuchtkraft × 352,6 + 2280, wo erstere in Grammcalorien für 1 cbm Gas bei 15° und 760 mm Druck, letztere in Decimalkerzen für 100 Liter

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 203; Stahl u. Eisen 1893, Nr. 20. — [2]) Compt. rend. 117, 56—58.

Gas auszudrücken ist. Weil das Gas auch zu Heiz- und Krafterzeugungszwecken benutzt wird, so schlägt Aguitton vor, seinen industriellen Werth nicht nach der Leuchtkraft, sondern nach der Verbrennungswärme zu bestimmen, die leichter zu messen ist und erstere mittelbar angiebt, während dies umgekehrt nicht ohne Weiteres der Fall ist. *R.*

Ferd. Fischer. Brennwerthbestimmungen[1]). — Die vom Verfasser früher[2]) angegebene Methode der Brennwerthbestimmung durch Verbrennung des Materials im Calorimeter durch einen Sauerstoffstrom wird an einzelnen Beispielen mit Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle näher erörtert, und es wird die Methode der Berechnung auseinandergesetzt. *Bdl.*

Ferd. Fischer. Zur Brennstoffuntersuchung[3]). — Für die meisten Verwendungen der Kohle kommt nur der Schwefelgehalt in Betracht, der bei der Vergasung oder Verbrennung als schweflige Säure oder Schwefelsäure entweicht. Man verbrennt eine gewogene Menge im Sauerstoffstrom, leitet das Gas durch ein Absorptionsrohr, welches Wasserstoffsuperoxyd enthält, vertreibt die absorbirte Kohlensäure durch Erhitzen und titrirt die entstandene Schwefelsäure. — Bei der Berechnung von Gasanalysen und Brennwerthbestimmungen geht man am besten von Gasvolumen statt von Gewichten aus und berücksichtigt dabei, dafs 1 kg-Molekulargewicht jedes Gases 22,3 cbm einnimmt. Für die technische Bestimmung des Brennwerthes geht man besser von der Verbrennungswärme der amorphen Kohle als von der des Diamanten aus. *Bdl.*

Emil Petersen. Ueber die Dissociationswärme einiger Säuren[4]). Bei starken Säuren ist die elektrolytische Dissociationswärme zwar relativ grofs, die bei der Neutralisation eintretende Dissociationsänderung und der auf dieselbe entfallende Betrag der Wärmetönung bei bestimmter Verdünnung aber relativ gering. Bei schwachen Säuren ist zwar die Dissociationsänderung diesbezüglich grofs, aber die Dissociationswärme dagegen gering. Letzteres kann jedoch nicht mehr für *Unterphosphorige Säure*, *Fluorwasserstoff*, *Dichloressig-*, *Orthophosphor- und Bernsteinsäure* gelten. Bei Verdünnung wässeriger Lösung derselben (Aenderung der Dissociation) waren daher noch am besten mefsbare Wärmetönungen zu erwarten, die der Verfasser sowohl direct ermittelte,

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 93, 397 u. 575—579. — 2) JB. f. 1892. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 93, 677—679. — 4) Zeitschr. physik. Chem. 11, 174—184.

als auch berechnete. — Hierbei zeigte sich eine, innerhalb der Versuchsfehler nicht besser zu erwartende Uebereinstimmung. Man berechnete, indem die bei Verdünnung stattfindenden, aus dem Leitvermögen sich ergebenden Dissociationsänderungen (controlirt durch Gefrierpunktserniedrigung, wobei Bernsteinsäure Abweichung zeigte) mit den Werthen der Dissociationswärmen multiplicirt wurden (durch Arrhenius thermodynamisch berechnet). H_3PO_2 713 cal. (663 ber.), $CCl_2H.COOH$ 459 cal. (596 ber.), H_3PO_4 115 cal. (219 ber.), HF 111 cal. (116 ber.), $C_2H_4(COOH)_2$ — 59 cal. (— 6 ber.), HCl 80 cal. nach Thomson (43 ber.), HNO_3 74 cal. nach Thomson (38 ber.), HBr 35 cal. nach Thomson (24 ber.). Die Verdünnung von Natriumbutyratlösung ergab aber keine übereinstimmenden Resultate. — Dagegen zeigte die der Dissociationsänderung entsprechende, berechnete und gefundene Wärmetönung bei Einwirkung von Phosphorsäure und Fluorwasserstoff auf ihre Neutralsalze befriedigende Uebereinstimmung. Gefrierpunkt und Leitvermögen von Na-Salzen lieferten (ohne wesentliche Beeinflussung obiger Endresultate) abweichende Dissociationswerthe. Verdünnung der Schwefelsäure und Wirkung auf ihr Neutralsalz scheinen sich ebenfalls der Theorie zu fügen. *Sch.*

W. Ostwald. Die Thermochemie der Ionen[1]. — Nachdem die Anwendung der Theorie der elektrischen Doppelschichten auf Quecksilberelektroden die Möglichkeit gewährt hatte, die Beeinflussung der Oberflächenspannung zu erklären, war zugleich die Aussicht gegeben, eine einzelne Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt zu bestimmen. Nachdem man so zu den Einzelpotentialen gelangt war, wird nunmehr auch die Berechnung einzelner Ionisirungswärmen möglich, während man vorher stets nur Summen zweier Ionisationswärmen erhalten konnte. Die hierzu nöthigen theoretischen Ueberlegungen führt Ostwald in der vorliegenden Abhandlung durch und giebt auch eine Tabelle der Ionisirungswärmen der bekannteren Metalle. Auch für die Anionen, speciell die Halogene, lassen sich die Ionisirungswärmen berechnen. Da mit Hülfe dieser Zahlen ein sehr grofses Thatsachenmaterial sich beherrschen läfst, und die gezogenen Consequenzen mit der Erfahrung durchaus im Einklang befindlich sind, so ist die Thermochemie der Ionen als eine wichtige Erweiterung unserer thermochemischen Kenntnisse zu betrachten. *Bs.*

H. Ebert. Zur Dissociationswärme in der elektrochemischen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 501—514.

Theorie[1]). — Auf Grund bekannter, von v. Helmholtz entwickelter, elektrochemischer Anschauungen kommt Verfasser zu Folgendem: Man habe ein aus zwei einwerthigen Atomen bestehendes, elektrisch neutrales Molekül (das eine Atom mit $+e$, das andere mit $-e$ geladen). Die Arbeit A zur Ueberwindung der elektrostatischen Anziehung der erwähnten „Valenzladungen" der beiden Atome (unter Vernachlässigung ihrer chemischen und gravitirenden Kräfte) ist dann $A = -e^2/(^1/_2\, d)$ *Ergs*, wo d = der bekannten, molekularen Wirkungssphäre. Für ein Grammmolekül, in welchem z Moleküle enthalten, bezw. zu spalten sind, wird $A = -z \,.\, e^2/(^1/_2\, d)$ *Ergs* (I). Nun folgt aus E. Wiedemann's directen, calorimetrischen Messungen für Wasserstoff die Dissociationsarbeit A_H zu $11 \,.\, 10^{12}$ *Ergs* pro Grammmolekül (= Mol.) (II), für Joddampf (aus Versuchen von Fr. Meyer und J. Crafts, sowie Berechnungen Boltzmann's) A_J zu $1{,}2 \,.\, 10^{12}$ *Ergs* pro Mol. (III). Setzt man in (I) $e = 1{,}29 \,.\, 10^{-10}\, cm^{3/2}\, g^{1/2}\, sec^{-1}$ (Verfasser fand auf anderem Wege $0{,}14 \,.\, 10^{-10}\, cm^{3/2}\, g^{1/2}\, sec^{-1}$) und für d und z mit Hülfe der kinetischen Gastheorie 10^{-8} cm und $1{,}3 \,.\, 10^{24}$ Mol., so ergiebt sich A in (I) zu $4{,}3 \,.\, 10^{12}$ *Ergs*, also von der Gröfsenordnung von (II) und (III). Verfasser schliefst daraus: *Dafs die gesammte zur Dissociation des Wasserstoff- und Jodmoleküls nöthige Arbeit zur Ueberwindung der reinelektrischen Anziehungskräfte der Valenzladungen dient;* dafs ferner in Uebereinstimmung mit vielen anderen Thatsachen (und mit v. Helmholtz) *die chemischen Affinitätskräfte wesentlich elektrischer Natur sind*, ferner im Speciellen *eventuelle chemische Kräfte gegenüber den elektrischen der geladenen Atome nur verschwindend klein sein können.* Es scheint ihm dies von grofser Bedeutung für die Theorie der chemischen Kräfte überhaupt zu sein. *Sch.*

S. Tanatar. Lösungs- und Neutralisationswärme der α-Dibrompropionsäure[2]). — Der Verfasser beschreibt eine Reihe von thermischen Daten, die er für die α-Dibrompropionsäure (dargestellt nach Philippi und Tollens aus Propionsäure und Brom im Rohr) ermittelt hat. Die Lösungswärme pro Gramm-Molekül der Säure beträgt — 1,659 und — 1,602 cal. Die Neutralisationswärme mit Kaliumhydroxyd 14,856 cal. (Mittel aus drei Bestimmungen). Für die Propionsäure fand Thomsen 13,480 cal. bei der Neutralisation mit Natriumhydroxyd und Berthelot 13,400 mit Baryumhydroxyd; mit Kaliumhydroxyd erhielt der

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 50, 255—260. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 365—371; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 509.

Verfasser die Zahlen 13,512 und 13,411. Die Lösungswärme der Propionsäure beträgt + 2,758 und + 2,733 cal. Weder beim Vermischen von α-dibrompropionsaurem Kali mit freier Säure, noch mit Kaliumhydroxyd wurde ein Wärmeeffect beobachtet. Da die Neutralisationswärme von Chlorwasserstoffsäure und Kaliumhydroxyd nach Berthelot und Thomsen + 13,750 cal., also 1,106 cal. weniger beträgt, als die analoge Reaction bei der α-Dibrompropionsäure, so untersuchte der Verfasser, ob Chlorwasserstoffsäure durch die Dibrompropionsäure aus Chlorkalium unter Freiwerden von 1,106 cal. in Freiheit gesetzt werde. Es zeigte sich, dafs bei der Einwirkung von Chlorkalium auf die Säure 0,484 und 0,442 Cal. frei werden, bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Kalisalz der Dibrompropionsäure war der Wärmeeffect — 0,544 cal. Da hier also keine vollständige Verdrängung der Säuren aus ihren Salzen stattfindet, nimmt der Verfasser die Existenz eines sauren oder eines Doppelsalzes an. Die Lösungswärme des mit 1 Mol. Wasser krystallisirenden Kalisalzes der α-Dibrompropionsäure ist — 2,878 (während für das propionsaure Kali + 2,75 und 2,733 cal. gefunden worden sind), die des wasserfreien + 0,518, also beträgt die Hydratationswärme 3,396. Beim Behandeln von Kaliumcarbonat mit überschüssiger Säure wurde zuerst das bei 100° sich zersetzende Salz $2\,C_3H_3Br_2O_2K + C_3H_4Br_2O_2$, bei weiterem Zufügen von Säure das wenig lösliche Salz $C_3H_3Br_2KO_2 + C_3H_4Br_2O_2$ erhalten, dessen Lösungswärme zu — 7,865 und — 7,943 cal. bestimmt wurde. *Br.*

S. Tanatar. Einige thermochemische Daten über die α-β-Dibrompropionsäure [1]). — Die α-β-Dibrompropionsäure wurde nach Tollens und Munder dargestellt, schmolz bei 63,5°, erstarrte bei 61,7°. Da beim Uebergang der niedriger schmelzenden in die höher schmelzende beständigere Modification eine Wärmetönung von 0,466 bis 0,775 cal. beobachtet wurde, so glaubt der Verfasser an die Existenz noch einer dritten Modification, die zwischen den beiden liegt. Die molekulare Lösungswärme ergab sich im Mittel zu — 3,989 cal., die Neutralisationswärme mit Kaliumhydroxyd zu + 15,436. Die Umsetzung des Kalisalzes mit Salzsäure ergab eine Wärmetönung von — 0,960 cal., die Umsetzung der Säure mit Chlorkalium + 0,707, mit Natriumacetat dagegen . 1,916 cal., was auf eine vollständige Verdrängung der Essigsäure hinweist. Die feste Säure ergab beim Zufügen zur Lösung ihres Kalisalzes einen Wärmeeffect, der gleich war der Lösungswärme, woraus

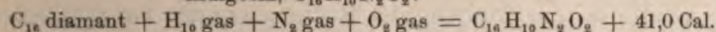
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 615—620; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 972.

folgt, dafs ein etwa entstehendes saures Salz vollständig dissociirt ist. Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das neutrale Kalisalz wird Bromwasserstoff unter Freiwerden von 13,532 cal. abgespalten. Beim Lösen der Säure in $^1/_{10}$ *n* Kalilauge wurden + 24,826 cal. erhalten, was nach Abzug der Lösungs- und Neutralisationswärme einen Effect von + 13,384 cal. ergiebt. Beide Modificationen der Säure geben in wässerigen Lösungen dieselbe Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, woraus man schliefsen kann, dafs in wässerigen Lösungen keine Polymerisation stattfindet. *Br.*

M. G. Massol. Etude thermique des fonctions acides de l'acide camphorique [1]). — Massol bestimmt die Lösungswärme und die Neutralisationswärme der Camphorsäure, sowie die Lösungswärme und die Bildungswärme einiger fester Natriumsalze derselben, deren Bildung und Zusammensetzung auch angegeben wird. *Bs.*

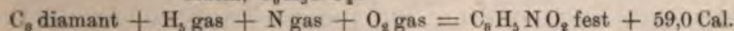
R. d'Aladern. Bildungswärme einiger Indigoderivate [2]). — Die aus käuflichem Indigo dargestellten Substanzen wurden in bekannter Weise im Berthelot'schen Calorimeter verbrannt. Für die Bildungswärmen ergaben sich die folgenden Beziehungen:

Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$:



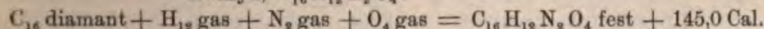
C_{16} diamant + H_{10} gas + N_2 gas + O_2 gas = $C_{16}H_{10}N_2O_2$ + 41,0 Cal.

Isatin, $C_8H_5NO_2$:



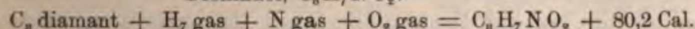
C_8 diamant + H_5 gas + N gas + O_2 gas = $C_8H_5NO_2$ fest + 59,0 Cal.

Isathyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$:



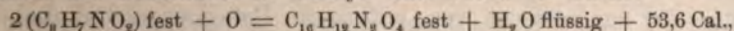
C_{16} diamant + H_{12} gas + N_2 gas + O_4 gas = $C_{16}H_{12}N_2O_4$ fest + 145,0 Cal.

Dioxindol, $C_8H_7NO_2$:

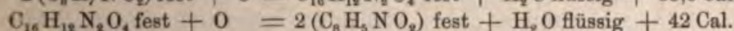


C_8 diamant + H_7 gas + N gas + O_2 gas = $C_8H_7NO_2$ + 80,2 Cal.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Wärmetönung bei der Oxydation des Dioxindols in Isathyd und weiter in Isatin:



2 ($C_8H_7NO_2$) fest + O = $C_{16}H_{12}N_2O_4$ fest + H_2O flüssig + 53,6 Cal.,



$C_{16}H_{12}N_2O_4$ fest + O = 2 ($C_8H_5NO_2$) fest + H_2O flüssig + 42 Cal.

R.

Photochemie.

W. Abney. Light intensity and chemical action [3]). — Wenn lichtempfindliches Papier einmal ununterbrochen eine bestimmte Zeit exponirt wird und ein anderes Mal durch dieselbe Licht-

[1]) Bull. soc. chim. 9, 719—721. — [2]) Compt. rend. 116, 1457—1459. — [3]) Photography, 6. Juli; Pharm. f. Transact. 53, 72—73; Phot. Arch. 34, 339—343.

quelle mit häufigen Unterbrechungen, so dafs aber die Summe der Belichtungszeiten in beiden Fällen dieselbe ist, so ist die Wirkung nicht die gleiche. Als die Wirkung einer Belichtungsdauer von zusammen 1,176 Secunden verglichen wurde bei ununterbrochener Exposition, bei Expositionen von je $^1/_{1000}$ und von je $^1/_{30000}$ Secunden, waren die photochemischen Wirkungen solche, als wenn eine ununterbrochene Belichtung während 1,176, 0,91 und 0,6 Secunden stattgefunden hätte. Lichtquelle war eine Amylacetatlampe, das Papier war empfindliches Bromidpapier, die Unterbrechungen der Belichtung wurden durch Rotation des Papiers hinter einem Schlitz oder eines Schlitzes vor Papier herbeigeführt. Wenn die Einzelbelichtung länger als $^1/_{1000}$ Secunde dauert, scheint die Wirkung der Gesammtbelichtungsdauer von den Unterbrechungen unabhängig zu werden. *Bdl.*

Nic. Teclu. Zur Intensitätsbestimmung der Strahlung[1]. — Teclu benutzte das Crookes'sche Radiometer zu photometrischen Messungen. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in eine im Inneren berufste, in der Richtung der Strahlen offene Metallhülse eingeschlossen, in welche seitlich unter einem Winkel von circa 70° in der Höhe der Schaufeln eine 20 cm lange und 20 mm weite, innen geschwärzte Metallröhre horizontal einmündete. Durch diese Röhre konnte bei der Drehung des Radiometers das Passiren jeder Schaufel an dem Aufblitzen und Verschwinden des reflectirten Lichtes beobachtet werden. Die passirenden Schaufeln wurden in einem gewissen Zeitintervall gezählt, dessen Länge mittelst eines Chronoskops gemessen wurde. Eine mit Millimetertheilung versehene Gleitschiene gestattete die Entfernung der Lichtquelle vom Radiometer bis auf Bruchtheile eines Millimeters abzulesen. Zuerst stellte Teclu einige Messungen an, um die Gültigkeit des quadratischen Entfernungsgesetzes zu prüfen. Als eine Argandlampe 200 mm entfernt war, betrug die Rotationsgeschwindigkeit $R_1 = 1,8832$ Drehungen, bei 400 mm Entfernung $R_2 = 0,4706$. In der That ist $R_1 : R_2 = 4,0017$. Auch die dunkle Strahlung eines von Wasserdampf durchströmten Glasballons gehorchte dem Gesetze mit aller nur wünschenswerthen Genauigkeit. Der zweite Theil der Aufgabe war die Vergleichung verschiedener Lichtquellen. Eine Walrathkerze ergab $R = 1,3333 - 1,1962$, eine Amylacetatlampe $R = 1,0672 - 0,9091$, eine Leuchtgasflamme $R = 1,4347 - 1,1211$, eine elektrische Glühlampe $R = 1,0101 - 0,9560$. Alle diese Lichtquellen weisen also erhebliche Intensitäts-

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 568—583.

schwankungen auf und eignen sich deshalb nicht als photometrische Einheiten. Die dunkle Strahlung des Glasballons mit Wasserdampf hingegen war ausreichend constant, $R = 0{,}6607 - 0{,}6614$, so daſs Teclu vorschlägt, als Einheit der Strahlung die von 1 Liter Wasserdampf von 100° in der Entfernung von 100 mm ausgesandte (dunkle) Lichtmenge anzunehmen. Daſs diese Strahlung dunkel ist, bleibt nach seiner Ansicht ohne Belang, weil helle und dunkle Strahlen das Radiometer in gleicher Weise beeinflussen. Zum Beweise hierfür untersuchte Teclu die Lichtintensität von einer Anzahl elektrischer Glühlampen, deren Leuchtstärke photometrisch (also an ihrer hellen Strahlung) bestimmt war. Er erhielt mittelst des Radiometers folgende Zahlen:

5 Kerzen	$R =$ 0,2210	$L =$ (5)
10 „	0,4476	10,15
16 „	0,6389	14,45
32 „	1,4881	33,65
50 „	2,1739	49,20
100 „	4,5249	102,35

Eine systematische Abweichung der radiometrisch gemessenen Werthe ist nicht zu bemerken. Die kleinen Schwankungen dürften wohl auf der Ungenauigkeit der photometrischen Messungen beruhen. Auch die Intensität der Sonnenstrahlung hat Teclu gemessen. Bei Zwischenschaltung einer dunkeln Glasplatte war $R = 2{,}7753$. Durch Vergleich mit der Strahlung einer elektrischen Glühlampe ergab sich, daſs, wenn die Sonne ohne Vergröſserung des Bestrahlungswinkels in die Entfernung von 1 m rücken würde, $R = 1363{,}23$ wäre, was einer Lichtstärke von 2056,79 Normalkerzen entspräche. Den Beschluſs der Arbeit bilden eine Anzahl Versuche über die Durchlässigkeit verschiedener Medien. Er stellt die Berechnung in der Weise an, daſs er die absorbirende Wirkung von Platten verschiedener Dicke mit einander vergleicht und aus der Differenz beider die Absorption in der Einheit der Schichtdicke ableitet. Er kommt dabei zu dem merkwürdigen Resultate, „daſs das Licht, *nachdem es beim Eindringen in das Glas einen gewissen Widerstand überwunden hat*, in demselben Verhältniſs geschwächt wird, als die Dicke des Glases zunimmt“. Diese eigenthümliche Wirkung der ersten Schicht des Glases erklärt sich einfach daraus, daſs die Berechnungsweise Teclu's unrichtig ist, indem die Absorption bekanntlich nicht der Schichtdicke proportional gesetzt werden darf, sondern nach der Exponentialformel berechnet werden muſs. Die von Teclu für verschiedene Medien entwickelten Absorptionscoëffi-

cienten haben daher auch keinen grofsen Werth, sie können höchstens angenäherte qualitative Beziehungen in der Absorptionsfähigkeit verschiedener Stoffe ergeben. *R.*

Ueber das photochemische Verhalten des Chlorsilbers schrieb Carey Lea[1]): Versuche, welche Acworth auf Veranlassung E. Wiedemann's angestellt hat, ergaben, dafs Chlorsilber, wenn es auf 220° C. erhitzt wird, in eine nicht lichtempfindliche Modification übergeht. Nach Lea's Ansicht ist die Ursache dieser Veränderung die völlige Vernichtung aller Feuchtigkeit. Abney hatte seiner Zeit nachgewiesen, dafs Chlorsilber im Vacuum und vollkommen trocken nicht lichtempfindlich ist. Lea fand dagegen, dafs geschmolzenes Chlorsilber unter Petroleum in der Sonne sich augenblicklich schwärzt. Alle diese Versuche zusammenfassend folgert Carey Lea: 1. Trockenes Chlorsilber ist im Vacuum unempfindlich gegen Licht (Abney); 2. Gegenwart von atmosphärischer Luft stellt die Empfindlichkeit nicht wieder her, wenn das Chlorsilber bei 220° C. wasserfrei gemacht wurde (Acworth); 3. Gegenwart von Sauerstoff ist nicht nothwendig für die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte; 4. Feuchtigkeit, oder an deren Stelle eine andere Substanz, welche fähig ist, das Chlor aufzunehmen, veranlafst die Zersetzung im Lichte. Chlorsilber hält Spuren von Feuchtigkeit hartnäckig zurück, welche in heifser Luft nicht weggehen, sondern erst beim Schmelzen. *Er.*

Howard Farmer[2]) beschreibt die katalytische Wirkung fein vertheilten Silbers bei Gegenwart von Gelatine und eines doppelt-chromsauren Salzes. Werden diese drei Stoffe mit einander in Berührung gebracht, so wird das doppelt-chromsaure Salz reducirt und die Gelatine geht, indem sie mit dem reducirbaren Salz zusammentritt, in die unlösliche chromoxydhaltige Form über, genau so, wie es der Fall ist, wenn trockene Gelatine und ein lösliches Bichromat dem Lichte ausgesetzt werden. Indem das Silber diese Veränderungen hervorruft, macht es selbst keine Veränderungen durch. *Er.*

A. und L. Lumière[3]) untersuchten die photographischen Eigenschaften der Ceriumsalze. Es wurde Papier, welches in geeigneter Weise mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen war, mit Lösungen von salpetersaurem resp. schwefelsaurem Cerium präparirt, das gelb gefärbte Papier wurde im Dunkeln getrocknet und hierauf unter einem Positiv belichtet, wobei die

---

[1]) Phot. Arch. 16. Januar 93; aus Sill. Am. J. **44**, 446—447. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 94, S. 67. — [3]) Daselbst, S. 20.

vom Lichte getroffenen Stellen sich entfärben, indem an denselben eine Reduction des Oxydsalzes zu Oxydulsalz eintritt. Das so erhaltene Bild mufs mit einem Reagens behandelt werden, welches eine Tonung desselben und dadurch das Hervortreten des Bildes bewirkt. A. und L. Lumière verwenden zu diesem Zwecke ähnliche Stoffe, wie bei dem Verfahren der Genannten mit Mangansalzen [1]). *Er.*

Kohn und Fryer untersuchten die Rothfärbung von Phenol im Lichte; sie fanden, dafs diese nicht durch das Licht bedingt, wohl aber beschleunigt werde [2]). *Er.*

Ueber das photochemische Verhalten der Rhodan-, Chrom-, Wismuth-, Molybdän-, Wolframverbindungen etc. stellte E. Liesegang [3]) Studien an. Papier mit Kaliumferrioxalatlösung behandelt und dann in Rhodanammonlösung getaucht, färbt sich sienaroth. Diese Färbung bleicht im Lichte vollkommen aus, erscheint im Dunkeln aber wieder und zwar tritt sie nach einigen Tagen an den belichteten Stellen doppelt so intensiv auf. Eine wässerige Lösung von Ammoniummolybdat, welcher etwas Alkohol zugesetzt wurde, färbt sich im Lichte blau durch Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd. Mit Chlorwismuth getränktes Papier färbt sich im Lichte ebenso rasch wie Silberpapier, doch wird nicht die Tiefe des Tones erreicht, wie bei Silbersalzen. Verschiedene Stoffe, wie z. B. Zucker, Gummi arabicum, alkoholische Harzlösungen erhöhen die Empfindlichkeit. Die Färbungen verschwinden im Dunkeln wieder, indem sich aus dem entstandenen Chlorür Chlorid zurückbildet. Wolframsaures Natron giebt mit Citronensäure eine lichtempfindliche Mischung, welche sich am Lichte blau färbt. Blaue Bilder, welche mit diesem Gemische hergestellt wurden, können mit Silberlösungen verstärkt werden. *Er.*

R. Ed. Liesegang. Ein neuer Photolyt [4]). — Liesegang bemerkte, dafs concentrirte Lösungen von Rhodanaluminium und Rhodanammonium, die im Dunkeln farblos bleiben, sich bei Belichtung intensiv roth färben. Bei nachfolgender Verdunkelung geht diese Färbung fast vollständig wieder zurück. Der Grund kann nicht in etwa anwesenden Verunreinigungen durch Eisen gesucht werden, da im Lichte gerade umgekehrt das (rothe) Ferrirhodanid zu farblosem Ferrorhodanid reducirt wird. Liesegang vermuthet deshalb, dafs bei der Belichtung (analog wie

---

[1]) Bull. de la Soc. Franc. de Photogr. 92, S. 218. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 107. — [3]) Phot. Arch. 34, 179. — [4]) Daselbst, S. 145—147.

bei der Elektrolyse) aus den Sulfocyaniden die Salze der Persulfocyansäure, $C_3N_3S_3H$, entstehen, die orangegelb bis roth gefärbt sind. Erwiesen wurde diese Hypothese freilich nicht. Auf Papier in wässeriger Lösung aufgetragen, zersetzten sich die Rhodanide gleichfalls unter Braunfärbung. Nach halbstündiger Belichtung unter einem Positiv wurde ein rothbraunes Negativ erhalten. *R.*

R. E. Liesegang. Ueber einige lichtempfindliche Substanzen [1]). — I. *Wismuthchlorid.* Schon Senebier war die Lichtempfindlichkeit der Wismuthverbindungen bekannt. Er beobachtete, dafs das Wismuthtrioxyd, Bi_2O_3, sich am Lichte violett färbt. Ebenso verhält sich das Wismuthtrichlorid, $BiCl_3$, doch soll dessen Lichtempfindlichkeit nach Schneider [2]) auf Beimengungen von Silberchlorid zurückzuführen sein. Liesegang führte den Nachweis, dafs auch silberfreies Wismuthchlorid lichtempfindlich ist, indem er ein möglichst reines — aus Wismuthcarbonat und Salzsäure dargestelltes — Präparat des letzteren auf geleimtem Papier ausbreitete und belichtete. Auch dieses wurde dunkler gefärbt, und wenn auch nicht so intensiv, so doch ebenso schnell, wie Silberchlorid. Wäre letzteres auch noch in dem Wismuthchlorid vorhanden gewesen, so hätte es dennoch nicht zur Geltung kommen können, weil der Ueberschufs der anderen Chloride die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers erheblich heruntersetzt. Wismuthchlorid mit absichtlichem Silberzusatz war keineswegs empfindlicher als das reine Präparat. Wie gewöhnlich bei lichtempfindlichen Salzen erhöhte ein Zusatz von Oxalsäure, Phosphorsäure oder von deren Salzen die Lichtwirkung, ebenso wirkten organische Substanzen, wie Zucker, Gummi arabicum. Kohlensaures Natron, Alkalichloride und -bromide, sowie Weinsäure und Citronensäure setzen die Lichtwirkung sehr stark herab. Das nicht dem Sonnenlichte exponirte Wismuthchlorid bleibt vollkommen weifs, auch nach längerem Liegen, und die braune oder violette Färbung des belichteten verschwindet nach einiger Zeit im Dunkeln wieder, was Liesegang mit der bekannten Neigung des Oxyduls, sich höher zu oxydiren, in Verbindung bringt. Das Wismuthchlorürbild läfst sich mit vielen der bekannten Mittel nicht entwickeln. Nur Goldchlorid wird an den belichteten Stellen kräftig zu Metall reducirt und giebt ein kräftiges, violettschwarzes Bild. — II. *Rhodanammonium.* Liesegang setzte seine Untersuchungen über das Rothwerden dieses Körpers in

[1]) Phot. Arch. 34, 177—180. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 76.

wässeriger Lösung fort, indem er direct nachwies, dafs die Röthung keinesfalls in einem etwaigen Eisengehalt begründet sein kann. Er belichtete dazu Papier, das nach einander mit Lösungen von Kaliumferridoxalat und Rhodanammonium imprägnirt war. Dies Papier war von vornherein roth und wurde im Lichte in Folge der Bildung von Ferrorhodanür gebleicht. Im Dunkeln gewann es seine ursprüngliche Farbe wieder. Das Verhalten ist also gerade das umgekehrte, wie beim reinen Rhodanammonium oder Rhodanaluminium. Das rothe Manganrhodanid verhält sich wie das Eisensalz, das fleischfarbene Quecksilberrhodanid hingegen wird im Lichte intensiver gefärbt. Die Salze des Kupfers und des Silbers sind unempfindlich. — III. *Wolframat.* Von Liesegang sen.[1]) ist mitgetheilt, dafs ein zuerst mit Ammoniumwolframat, dann mit Salzsäure behandeltes Papier im Lichte grau wird. R. E. Liesegang nahm die Frage nach der Lichtempfindlichkeit der Wolframverbindungen wieder auf. Natriumwolframat erwies sich auf Papier als durchaus unempfindlich, ein Zusatz von Citronensäure hatte dagegen ein Blauwerden im Lichte zur Folge. Essigsäure hatte diese sensibilisirende Wirkung nicht, ebensowenig wirksam waren Zusätze von Natriumoxalat, Zinnchlorür und Rhodanammon. Die Wolframate des Kupfers und Silbers sind unempfindlich. *R.*

R. Ed. Liesegang. Lichtempfindliche Molybdänverbindungen[2]). — Die Verbindungen der Molybdänsäure (z. B. Ammoniummolybdat) werden im Lichte reducirt unter Abscheidung von blauem Molybdänoxyd. Da diese Reduction titrimetrisch zu verfolgen ist, so eignet sich die Lösung des Ammoniummolybdats vielleicht zu aktinometrischen Zwecken. Auf Papier wird das Molybdänsalz gleichfalls reducirt, der Zusatz organischer Verbindungen, besonders der Milchsäure, erhöht hier wie in wässeriger Lösung die Lichtempfindlichkeit bedeutend, die Gegenwart von Salzen wirkt verschieden, theils beschleunigend, theils hemmend. Im Dunkeln geht die Färbung wieder zurück, und zwar nach der Annahme Liesegang's in Folge der Oxydation durch den Luftsauerstoff. *R.*

R. Ed. Liesegang. Lichtempfindliche Farbstoffe[3]). — Liesegang untersuchte den Einflufs von verschiedenen Zusätzen auf die Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe. *Methylviolett* wurde für sich allein auf geleimtem Papier nach zweistündiger

---

[1]) Phot. Arch. 6, 162. — [2]) Daselbst, 34, 193—196. — [3]) Daselbst, S. 321—325; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1116.

Belichtung nur wenig verändert, sein Farbton ging etwas in Roth über. Zusätze von Ameisensäure, Oxalsäure und einer grofsen Zahl anderer Stoffe, ganz besonders aber von Zinnchlorür, erhöhten die Empfindlichkeit bedeutend, Rhodanammon und Kupfersulfat hingegen machten den Farbstoff echter. Ein Gemisch mit Eisenoxalat liefert auf Papier eine gelbe Färbung, die bei Belichtung in intensives Violettschwarz übergeht. *Erythrosin* ist lichtempfindlicher als das Methylviolett. Mit Eisenoxalat oder Kaliumferridoxalat giebt es auf Papier eine gelbe Färbung, die im Lichte nach einander in Grün und Dunkelbraun übergeht. Kaliumbichromat färbt es dunkelorange, im Lichte schwarz, Zinnchlorür oder Hydroxylamin rosa, im Lichte gelb. Echter wird das Erythrosin durch Zusätze von Uranyloxalat, Kaliumoxalat, Rhodanammonium, Bleiacetat und Kupfersulfat. Bemerkenswerth ist, dafs der Farbstoff bei Gegenwart von ölsaurem Natron (Seife) im Lichte vollständig zerstört wird. *Eosin* wird auf Papier schon nach mehrstündiger Exposition deutlich ausgebleicht, besonders bei Gegenwart von ölsaurem Natron. Rhodanammonium erhöht auch hier die Lichtechtheit. *Aethylgrün* (Zinnchloriddoppelsalz des Bromäthylhexamethylpararosanilinchlorhydrats) wird im Lichte sehr stark gebleicht, besonders bei Gegenwart von Oxalsäure, Weinsäure, kohlensaurem oder ölsaurem Natron, Zinnchlorid und Bleiacetat. Durch Kupfersulfatzusatz wird der Farbstoff echter. *Methylenblau* ist ein auch auf Papier wenig lichtempfindlicher Farbstoff. Gegenwart von Oxalsäure macht ihn im Dunkeln tief violett, verursacht jedoch vollständiges Ausbleichen im Licht. Auch Zinnbromür verändert den Farbton und macht lichtempfindlicher. Die Leukoverbindung des Methylenblau wird im Lichte gefärbt. *R.*

Camille Schön. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf metawolframsaures Natron [1]). — Lösungen metawolframsaurer Salze erweisen sich als für Licht empfindlich. Damit behandelte Baumwolle bläut sich rasch am Licht, die Färbung verschwindet im Dunkeln wieder. Der Einflufs des Lichtes wird durch Kupfersalze, namentlich nach Zusatz von Ammoniaksalzen, verzögert. *Bs.*

R. Ed. Liesegang. Lichtempfindliche Substanzen [2]). — Liesegang beobachtete, dafs Natriumsulfit, Natriumoxalat, Natriumoleat, Natriumarsenit und überhaupt die meisten Alkalisalze eigenthümliche Veränderungen im Licht zeigten, wenn deren

---

[1]) Ref.: Chem. Centr. 64, II, 795. — [2]) Phot. Arch. 34, 353; Ref.: Chemikerzeit. 17, Rep. 336.

Lösungen auf Zeichenpapier zum Eintrocknen gebracht und dann exponirt wurden. Die belichteten Theile des Papiers wurden bei Behandlung mit Silbernitrat und Gallussäure intensiv braun, während die unbelichteten fast weifs blieben. Besonders empfindlich war Kalialaun, der schon nach drei Minuten langer Belichtung deutliche Spuren von Reduction zeigte. Liesegang betrachtet die durch die Belichtung hervorgerufenen Veränderungen nicht als chemische, weil der Lichteindruck sich nach kurzer Zeit im Dunkeln wieder verliert. Er vermuthet vielmehr, dafs Phosphorescenzerscheinungen vorliegen. Ob vielleicht in allen Fällen das Papier die lichtempfindliche Substanz ist, wurde nicht untersucht. *R.*

R. E. Liesegang. Photochemie des Vanadins[1]). — Ueber die Reductionen der Vanadinverbindungen im Lichte liegen bisher nur wenige Beobachtungen von Gibbons Baily u. s. w. vor, Liesegang hat deshalb eine neue Untersuchung derselben vorgenommen. Als Ausgangsmaterial benutzte er stets das vanadinsaure Ammonium, das an sich in wässeriger Lösung zwar unempfindlich ist, bei Zusatz von organischen Säuren, wie Milchsäure und besonders Ameisensäure, aber lebhafte Veränderungen durch Bestrahlung erleidet. Besonders bei Gegenwart von Ameisensäure treten die letzteren stark hervor. Die erst gelbe Lösung wird im directen Sonnenlichte innerhalb weniger Minuten farblos, dann blau. Im Dunkeln geht die Lichtreaction nicht in merkbarer Weise zurück. Die Stärke der Reduction läfst sich durch Titriren mit $KMnO_4$ bestimmen, das Gemisch ist demnach zu aktinometrischen Zwecken geeignet. Aehnliche Resultate ergaben die Belichtungsversuche mit Papierstücken, die mit Vanadinlösungen getränkt waren. Das Ammoniumvanadat lieferte auf Filtrirpapier unter einem Negativ schwach blaue Positive auf gelbem Grunde, die nur schwierig durch Silber zu verstärken waren. Auf stark geleimtem Papier zeigte sich überhaupt kein Lichteffect, auch nicht bei Zusatz von Milchsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Natriumoleat oder Bromkalium. Bei Zugabe von Jodkalium hingegen erhielt Liesegang ein stark lichtempfindliches Präparat, das nach einstündiger Belichtung intensiv blaue und waschechte Positive lieferte. Die Mischungen von Ammoniumvanadat mit einigen anderen lichtempfindlichen Substanzen ergaben keine bemerkenswerthen Resultate. Die Beobachtung von Gibbons, dafs Vanadinverbindungen die Gelatine bei Belichtung unlöslicher machen, fand Liesegang nicht bestätigt. *R.*

---

[1]) Phot. Arch. 34, 209—211; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 635.

R. Ed. Liesegang. Photochemie des Antimons[1]. — Liesegang giebt eine Anzahl von Bemerkungen älterer Autoren über die Veränderungen wieder, die Antimon selbst und seine Verbindungen im Lichte erleiden. Das Metall wird im Lichte oxydirt und auch die Veränderungen vieler Verbindungen, z. B. der Haloidsalze, dürften in ähnlicher Weise zu deuten sein. Das Rothspiefsglanzerz, $Sb_2O_3 . Sb_2S_3$, freilich giebt nach Rose Sauerstoff ab. In wässeriger Lösung auf Papier gebracht, zeigen die Antimonsalze nur schwache Veränderungen. Antimonbromür wird selbst nicht gefärbt, bei Anwesenheit von Natriumcarbonat hat das Licht aber insofern einen Einflufs, als Silbernitrat an den belichteten Stellen weniger stark reducirt wird. Liesegang vergleicht das photochemische Verhalten des Antimons mit demjenigen des Zinns, wenn auch die Lichtwirkungen beim letzteren viel stärker hervortreten. *R.*

R. Ed. Liesegang. Prolegomena zu den Positivverfahren mit Chromaten[2]. — Liesegang untersuchte die Reduction des Ammoniumdichromats bei Belichtung auf verschiedenen Papiersorten. Es ergab sich, dafs das Salz auf ungeleimtem Papier empfindlicher war, als auf geleimtem. Wurde die Lösung des Ammoniumdichromats auf Gelatinepapier zum Eintrocknen gebracht, so war das Salz fast unempfindlich gegen die Lichtwirkung. Liesegang versuchte den Ton des durch Belichtung gefärbten Dichromats durch allerlei Zusätze zu verstärken, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Das einzige brauchbare Mittel, die Empfindlichkeit zu erhöhen, war das Ueberstreichen des Papiers mit Oel oder einer Auflösung von Harz in Alkohol. Andere Dichromate als das Ammoniumdichromat erwiesen sich aus verschiedenen Gründen als ungeeignet. *R.*

R. Ed. Liesegang. Druckverfahren mit Zinnsalzen[3]. — Die Oxydulsalze des Zinns werden im Lichte zu den entsprechenden Verbindungen des vierwerthigen Zinns oxydirt. Vor allem lichtempfindlich sind das Zinnbromür und die Lösungen desselben bei Gegenwart von Ameisensäure, Milchsäure oder anderen organischen Säuren, d. h. also die Zinnoxydulsalze der letzteren. Das Zinnchlorür dagegen wird nach Angabe von Liesegang nur wenig verändert, ebenso das Oxalat. Liesegang benutzte die Oxydation der erwähnten Stannosalze zu einem Lichtdruckverfahren.

---

[1] Phot. Arch. 34, 290—292; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1036. — [2] Phot. Arch. 34, 161—164. — [3] Daselbst, S. 243—245; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 636.

An den unbelichteten Stellen behalten die Stannosalze ihre reducirende Kraft, z. B. für Silbernitrat, bei, an den belichteten verlieren sie dieselbe vollständig. Es lassen sich also die auf einem mit Zinnbromür getränktem Papier entstehenden Positive entwickeln, und zwar gleich gut mit Silbernitrat, das ein rothbraunes Bild giebt, Platin, Palladium oder Molybdänsalzen. *R.*

A. u. L. Lumière. Weiteres über das Druckverfahren mit Kobaltsalzen [1]). — Das Druckverfahren beruht auf der Reduction der Kobaltidsalze zu den entsprechenden Kobaltoverbindungen und zeichnet sich durch Billigkeit und Schnelligkeit vortheilhaft aus. Das dazu nothwendige Kobaltidoxalat wird hergestellt, indem man aus der Lösung eines beliebigen Kobaltosalzes das Kobaltidhydrat mit Na_2O_2 ausfällt, dasselbe mit heifsem Wasser auswäscht und in kalter, gesättigter Oxalsäure löst, so jedoch, dafs stets ein Ueberschufs des Hydrats zugegen ist. Die nach einigen Stunden erhaltene grünliche Lösung wird auf gelatinirtem Papier ausgebreitet und nach dem Trocknen im Dunkeln unter dem Negativ exponirt. Die Reduction erfolgt sehr schnell, schneller sogar als diejenige des Silbers beim Silberdruckverfahren. Nach der Belichtung wird mit 5 Proc. Lösung von $K_6Fe_2Cy_{12}$ fixirt und ausgewaschen. Die Bilder haben eine hellrothe Farbe, die durch Behandeln mit Alkalisulfid verstärkt werden kann. Mit Eisenoxydulsalzen werden die Positive blau gefärbt, mit Nickeloxydulsalzen roth. *R.*

F. E. Ives. Das Heliochromoskop [2]). — Ein an der Stirnseite jeder beliebigen Camera anzubringendes Spiegelsystem wirft das Bild an drei verschiedene Stellen derselben Platte, so dafs drei Aufnahmen zu gleicher Zeit gemacht werden können. Ives benutzt diese Einrichtung, um die Aufnahme des Bildes durch die drei Farbenfilter gleichzeitig auf derselben Platte herzustellen. Gewissermafsen die Umkehrung dieser Camera ist dann das Heliochromoskop, welches nach Analogie des Stereoskops die drei Bilder wieder zu einem einzigen vereinigt und so einen aus den drei Grundfarben zusammengesetzten Farbeneindruck reproducirt. Die mit dem Heliochromoskop erhaltenen Bilder von Blumen z. B. sollen allen Anforderungen entsprechen, die man an farbige Photographien stellen kann. Als besonderer Vorzug des Verfahrens wird noch hervorgehoben, dafs auch jeder Amateur im Stande ist, farbige Bilder nach demselben herzustellen. *R.*

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1361. — [2]) J. Frankl. Inst. **135**, 35—41.

E. Valenta. Zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben[1]). — Bei den Aufnahmen nach der Lippmann'schen Interferenzmethode ist sehr wichtig, dafs die Emulsion der Platte möglichst feines Korn besitzt. Weil die Feinheit des Korns aber eine Verringerung der Lichtempfindlichkeit zur Folge zu haben pflegt, so schlägt Valenta folgendes Verfahren zur Herstellung der Emulsionen vor: Eine Lösung von 10 g Gelatine, 5 g Bromkalium und 300 ccm Wasser wird bei etwa 38° mit einer solchen von 10 g Gelatine, 6 g Silbernitrat und 300 ccm Wasser gemischt. Man erhält so eine fast klare, in dünnen Schichten schwach opalisirende Flüssigkeit, die das Bromsilber in äufserst fein vertheiltem Zustande enthält. Die mit dieser Emulsion hergestellten Platten geben die Farben bei entsprechender Behandlung mit Sensibilisatoren gut wieder, sind aber sehr wenig empfindlich. Setzt man der Emulsion auf je 300 ccm 1 g Natriumsulfit zu und digerirt damit kurze Zeit, so bleibt die Emulsion ebenfalls klar, erreicht aber nahezu die doppelte Empfindlichkeit. *R.*

Grépaux. Das Photographiren in den Naturfarben. Methode Lippmann-Lumière[2]). — Nach einer Mittheilung von Lippmann ist es demselben gelungen, mit Zusatz von Sensibilisatoren, wie Cyanin, Azalin u. s. w., Platten zu erhalten, die für alle Farben gleichmäfsig empfindlich werden. Die früher angewandten Strahlenfilter werden dadurch unnöthig und es genügt ein rothgelbes Filter (Lösung von Kaliumdichromat oder von Primulin), um die ultravioletten Strahlen abzuhalten, die dem Auge auch nicht sichtbar sind. Bei den jetzt benutzten Bromsilberalbuminplatten ist nur eine Belichtungsdauer von 15 Minuten erforderlich, um gute Bilder zu erhalten. Die Gebrüder Lumière konnten durch Verwendung anderer Silbersalze die Expositionszeit sogar auf die Dauer von zwei Minuten herabsetzen. *R.*

R. Ed. Liesegang. Physikalische Entwicklung[3]). — Liesegang bezeichnet hiermit die Vorgänge, die sich in analoger Weise, wie beim Daguerre-Procefs, auf theilweise belichteten Oberflächen abspielen, wenn diese mit Dämpfen (besonders Metalldämpfen) in Berührung kommen. Letztere werden dann bekanntlich an den belichteten Stellen der Jodsilberplatte niedergeschlagen, ohne dafs eine chemische Einwirkung zwischen dem Jodsilber und dem Quecksilber nachzuweisen wäre. Eine ähnliche physikalische

[1]) Phot. Corr. 93, S. 577; Chemikerzeit. 17, Rep. 336. — [2]) Phot. Arch. 34, 325—328; Chem. Centr. 64, II, 1116. — [3]) Phot. Arch. 34, 65—69, 113—118.

Entwicklung hat Liesegang nun beobachtet, wenn belichtete Silberhaloidplatten in Gemische von chemischen Entwicklern, d. h. also reducirenden Substanzen, und Silbernitrat in wässeriger Lösung eingetaucht werden. Es soll sich das Silber darin gleichsam auch im status nascendi oder in Dampfform vorfinden und somit anlagerungsfähig sein. Liesegang giebt Zahlen an für die Stärke der Wirksamkeit mehrerer Entwickler. Als energischstes Reductionsmittel erwies sich hier p-Amidophenol, das etwa 54 mal so schnell entwickelte als Tannin. Die physikalische Entwicklung beruht darauf, dafs der Quecksilberdampf oder das bei der Reduction in der Entwicklerlösung in sehr fein vertheiltem Zustande ausgefällte Silber sich zu gröfseren Aggregaten zusammen zu ballen sucht und dies vornehmlich da thut, wo sich ihm Condensationscentra bieten. Als solche wirken nicht allein die durch Belichtung modificirten Stellen der Jodsilberplatte, sondern überhaupt alle festen Körper. Hierauf beruht die Möglichkeit, fertige Bilder durch Eintauchen in eine Lösung von Silbernitrat und Pyrogallol zu verstärken. Das Silber fällt nur da aus, wo bereits festes Silber, Platin oder Gold, wenn auch in geringer Menge, abgeschieden ist. Ein bemerkenswerther Einflufs des condensirenden Metalls auf die Abscheidungsform des Silbers macht sich dabei geltend. Bromsilbergelatinenegative schlagen das letztere mit schwarzer Farbe nieder, ebenso Kohlebilder; Chlorsilbergolddrucke, Platinotypien und mit Osmium blau getonte Aristobilder dagegen werden intensiv braun gefärbt. Andere feste Körper, wie Glaswände u. s. w., condensiren das Silber ebenfalls, doch nur an den Stellen, die vorher von der anhaftenden Gasschicht durch Erhitzen oder Abwaschen mit Alkohol und Aether befreit wurden. Auch Reiben mit einem Glasstabe präparirt die Oberfläche schon in genügender Weise. Liesegang giebt weiter noch einige praktische Vorschriften für die Herstellung und Aufbewahrung der Lösungen, sowie über das Verstärken von Negativen und das Versilbern von Glasflächen. *R.*

R. Ed. Liesegang. Ein System der Entwickler[1]). — Das Hydroxylamin enthält die Gruppen NH_2 und OH. Liesegang schreibt diesem Umstande die Verwendbarkeit desselben als Entwickler zu. Werden diese Radicale in einen Benzolkern eingeführt, so wird die entstehende Verbindung gleichfalls ein Entwickler, wenn beide Gruppen in o- oder p-Stellung zu einander stehen. (o- und p-Amidophenol, nicht aber im Meta-Amidophenol.)

---

[1]) Phot. Arch. **34**, 196—199.

Der Eintritt einer weiteren OH- oder NH_2-Gruppe erhöht die Brauchbarkeit der Entwickler, so dafs z. B. Diamidophenol schon in saurer Lösung entwickelt, während Amidophenol nur in alkalischer Lösung zu verwenden ist. Auch Hydrazin ist ein Entwickler und ebenso die Verbindungen, welche durch Einführen zweier NH_2-Gruppen in einen Benzolkern erhalten werden. Auch hier wieder freilich nur die o- und p-Substitutionsproducte (o- und p-Phenylendiamin), nicht aber die m-Verbindung. Gleiches gilt endlich auch von den zweiwerthigen Phenolen; Hydrochinon und Brenzkatechin entwickeln, die m-Verbindung (Resorcin) indessen nicht. *R.*

R. Ed. Liesegang. Der Zweck des Natriumsulfits beim Entwickeln[1]). — Der Zusatz von Natriumsulfit zum alkalischen Pyrogallolentwickler hat nicht allein den Zweck, denselben haltbarer zu machen und ein Gelbwerden der Bilder zu verhüten, sondern das Natriumsulfit spielt selbst auch eine wesentliche Rolle bei dem Entwicklungsprocefs. Besonders lehrreich sind in dieser Hinsicht eine Reihe von Versuchen mit Metol und Amidol in wässerigen Auflösungen, die kürzlich im British Journ. of Phot. mitgetheilt wurden. Es zeigte sich nämlich, dafs reine, neutrale Lösungen dieser beiden Substanzen fast gar keine entwickelnde Kraft besitzen, dieselbe tritt erst hervor, wenn Alkali zugesetzt wird und noch mehr bei einer Zugabe von Natriumsulfit. Werden die beiden Stoffe — Alkali und Natriumsulfit — zugesetzt, so erreicht die Entwicklungsfähigkeit der Metol- und Amidollösungen einen sehr hohen Grad. Wenn man möglichst scharfe Bilder erreichen will, und eine Zeitersparnifs nicht in Frage kommt, ist es sogar empfehlenswerth, den Alkalizusatz fortzulassen und die neutralen Lösungen von Metol und Amidol mit geringem Zusatz von Natriumsulfit zu benutzen. Gewöhnlich wird letzterer auch noch zu hoch bemessen und es ist dann nöthig, verzögernde Mittel — wie Bromkalium — anzuwenden. Liesegang schliefst hieraus, dafs auch beim Pyrogallol die Verhältnisse ähnliche sein werden. *R.*

R. Ed. Liesegang. Saure Entwickler für Bromsilbergelatine[2]). — Von E. und A. Lumière sind neuerdings einige aromatische Kohlenstoffverbindungen angegeben worden, die nicht nur in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung zu entwickeln vermögen, wie Pyrogallol, Triamidophenol, Oxyhydrochinon, Di-

---

[1]) Phot. Arch. 34, 245—247; Chem. Centr. 64, II, 635. — [2]) Phot. Arch. 34, S. 55; Chemikerzeit. 17, Rep. 104.

amidonaphtol. Liesegang giebt an, dafs auch folgende saure Lösung zur Entwicklung von lange exponirten Platten gut geeignet ist: 2 proc. alkoholische Lösung von Hydrochinon 5 Thle., Ameisensäure 5 Thle., Wasser 50 Thle., 5 proc. Lösung von Silbernitrat 5 Thle. Nach etwa 80 Minuten erhält man damit ein ziemlich kräftiges gelbbraunes Bild. Liesegang schreibt diesem Verfahren allerdings vorläufig nur ein theoretisches und keinerlei praktisches Interesse zu. *R.*

Conrad. Neue Fixirmittel [1]). — Conrad untersuchte eine Anzahl dem Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff) verwandter Substanzen auf ihre Verwendbarkeit als Fixirmittel hin. Das Thiosinamin selbst löst Chlorsilber nahezu ebenso gut wie Natriumthiosulfat, Bromsilber etwas schlechter. Der Thioharnstoff ist in Wasser leichter löslich als Thiosinamin und besitzt auch gröfsere Lösungskraft für die Silberhaloide, hat jedoch den Nachtheil, dafs die Anwesenheit geringer Mengen von Alkali schädlicher wirkt als beim Thiosinamin, bei welchem das Entstehen einer Bräunung leicht durch Zusätze von Citronensäure oder Alaun vermieden werden kann. Der Phenylthioharnstoff löst Silberchlorid nur wenig und färbt dasselbe auch in neutraler Lösung schon braun. Wird die Lösung angesäuert, so geht die fixirende Kraft noch bedeutend zurück. Ditolylthioharnstoff giebt niemals eine Braunfärbung, auch nicht in alkalischer Lösung, doch löst er Chlorsilber nur in ganz geringer Menge, so dafs er als Fixirmittel unbrauchbar ist. *R.*

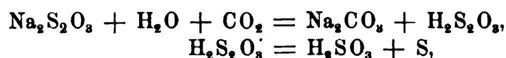
R. Ed. Liesegang. Ein neues Fixirmittel [2]). — Liesegang empfiehlt an Stelle des Natriumhyposulfits, das bei Gegenwart von Säuren leicht Schwefel auf den Bildern absetzt und auch, wenn es beim Auswaschen spurenweise zurückbleibt, eine nachträgliche Zerstörung der Bilder zur Folge hat, das Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff) als Fixirmittel. Es zeichnet sich dasselbe dadurch aus, dafs es die Silberhaloide schnell und vollständig löst, am besten, wenn der wässerigen Lösung ein Zusatz von Alkohol beigegeben wird. Durch die Gegenwart von Säuren, Alaun, Chlorgold oder Chlornatrium wird das Thiosinamin nicht beeinflufst, Alkalien stören indessen die Auflösung des Silberhaloids. Die Haltbarkeit der wässerigen Thiosinaminlösung läfst nichts zu wünschen übrig; das bisweilen beobachtete Gelbwerden der Lösung ist durch einen geringen Säurezusatz leicht zu vermeiden. Die

---

[1]) Phot. Arch. **34**, 289—290; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 1035. — [2]) Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 634, 1035.

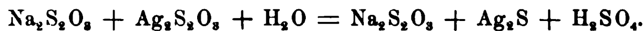
mit Thiosinamin fixirten Bilder werden durch Licht und Luft nicht verändert; sogar eine concentrirte Lösung von Chlorsilber blieb auf Papier bei Zusatz von Thiosinamin im Sonnenlichte vollständig farblos. Ein Nachtheil des neuen Fixirmittels ist freilich sein zur Zeit noch recht hoher Marktpreis (96 Mk. pro Kilo). *R.*

R. E. Liesegang. Die Vergilbung von Silberbildern[1]. — Liesegang sieht den Grund hierfür nicht nur in mangelhaftem Auswaschen nach dem Fixiren, sondern auch in der Anwendung einer zu schwachen Lösung von Natriumhyposulfit. An Stelle des löslichen Doppelsalzes $2\,Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$ bildet sich in diesem Falle das unlösliche Salz $Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$, das in dem Bilde zurückbleibt. Es findet dann leicht ein Zersetzungsprocefs statt nach den Gleichungen:



$$Na_2S_2O_3 + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2S_2O_3,$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S,$$

und auch ohne Mitwirkung von Kohlensäure:



$$Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3 + H_2O = Na_2S_2O_3 + Ag_2S + H_2SO_4.$$

Die frei werdende Schwefelsäure zersetzt dann das Natriumhyposulfit weiter unter Abscheidung von Schwefel. Die letztere ist der eigentliche Grund des Vergilbens. Dafs die Reactionen in der oben angegebenen Weise verlaufen, und dafs nicht etwa das $Na_2S_2O_3$ direct in $Na_2SO_3 + S$ zerfällt, wurde nicht bewiesen. *R.*

R. Ed. Liesegang. Tonen[2]. — Nach Angabe von Liesegang schlägt fein vertheiltes Silber das Gold aus der Goldchloridlösung nicht nieder, die Ersetzung des Silbers in der belichteten Platte durch Gold im Goldbade ist daher nach seiner Ansicht auf andere Ursachen zurückzuführen. Er nimmt eine Polarität von belichtetem gegen unbelichtetes Chlorsilber und daraus folgende elektrische Ströme an, die das Gold aus der Lösung ausfällen. Zusätze von Salzen zum Goldbade sollen die Leitfähigkeit des letzteren vermehren und dadurch begünstigend wirken. Diese vom Standpunkte der modernen Chemie höchst unverständlichen Vorgänge präcisirt Liesegang noch durch Aufstellung eines „Systems der tonenden Substanzen“, die etwa einer Spannungsreihe der Metalle an die Seite zu stellen wäre. Die Reihe Liesegang's ist: (Negativ) S, Se, F, Cl, Br, J, Au, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Hg, Ag, Cu, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, U (Positiv). Es lassen sich also

---

[1] Phot. Mittheil. 93, S. 383; Ref.: Chemikerzeit. **17**, Rep. 104. — [2] Phot. Arch. **34**, 81—86.

Silberbilder demnach durch Hg, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, Au tonen, Bilder aus belichteten Kupfersalzen aufserdem auch noch durch Ag. Im Allgemeinen stimmt diese Reihe mit der bekannten Spannungsreihe der Metalle überein, nur müfsten Quecksilber und Silber ihre Plätze tauschen. Dafs beim Versilbern oder Vergolden von Eisenbildern neben dem „galvanischen Procefs“ auch eine „directe chemische Einwirkung“ zur Geltung kommt, giebt Liesegang übrigens zu. Dies ist sehr plausibel, da ja nach den neueren Ansichten über die galvanischen Processe beide Vorgänge identisch sind. [Dafs fein vertheiltes Silber das Gold aus der Goldchloridlösung nicht in merklicher Menge niederschlägt, beruht vielleicht darauf, dafs sich das Silber dabei sehr schnell mit einer Schicht unlöslichen Chlorsilbers umgiebt, die eine weitere Einwirkung aufhebt. D. Ref.] Von den Halogenen ist nach Liesegang Chlor das negativste, daher sollen Chlorsilberbilder sich leichter tonen lassen als Bromsilberbilder, Jodsilberbilder gar nicht. Ueber Fluorsilberbilder liegen noch keine Beobachtungen vor, nur ist bisher constatirt, dafs ein Zusatz von Fluorsilber zum Chlorsilber das Tonen um so mehr erleichterte, je gröfser derselbe war. *R.*

R. Ed. Liesegang. Bemerkungen über Tonen und Fixiren[1]). — Durch sog. combinirte Tonfixirbäder wird das Arbeiten zwar vereinfacht, ein Uebelstand derselben bleibt aber, dafs die Säure leicht dem Bilde anhaftet und Abscheidungen von Schwefel aus dem Thiosulfat bedingt. Liesegang empfiehlt, dies dadurch zu vermeiden, dafs man Thonerdehydrat in der Lösung suspendirt. Die Säure wird dadurch abgestumpft, ohne dafs der Alaun zersetzt wird. Liesegang giebt weiter an, dafs man die Gerbung von Chlorsilbergelatinedrucken schon beim Tonen erreichen kann, wenn man der Chlorgoldlösung Rhodanaluminium zusetzt. Die Anwendung von Alaun verbietet sich hier, weil dadurch die Vergoldung verzögert würde. In einer zweiten Notiz[2]) berichtet Liesegang über verschiedene Versuche, für Chlorsilber andere Lösungsmittel als Natriumthiosulfat und Thiosinamin beim Fixiren zu verwenden. Es erwiesen sich aber sämmtliche versuchten Stoffe als ungeeignet. *R.*

E. Valenta. Die Photographie im Dienste der Chemie und des praktischen Chemikers[3]). — Valenta weist darauf hin, dafs

[1]) Phot. Arch. **34**, 241—243; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 636. — [2]) Phot. Arch. **34**, 274—276; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 1035. — [3]) Chemikerzeit. **17**, 1264—1265.

die Photographie dem Betriebschemiker sehr werthvolle Dienste zu leisten vermag zur Abbildung von Fabrikräumen, Maschinen, Apparaten u. s. w. Auch der Nahrungsmittelchemiker wird häufig die Resultate seiner mikroskopischen Untersuchungen am zweckmäfsigsten durch Photogramme darstellen können. Es ergiebt sich daher die Nothwendigkeit für den Chemiker, die Zeit seines Studiums auch zur Erwerbung einiger Fähigkeit im Photographiren zu benutzen und Valenta befürwortet die Einrichtung photochemischer Laboratorien. *R.*

Spectralanalyse.

E. Pringsheim. Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase [1]). — In einer früheren Untersuchung [2]) war Pringsheim zu dem Resultat gekommen, dafs es überhaupt keine Lichtquelle giebt, die ganz im Sinne des Kirchhoff'schen Gesetzes nur durch Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht wird. In der vorliegenden Abhandlung untersucht er die Strahlungen der Alkalimetalle in der Flamme von diesem Gesichtspunkte aus. Es wurde zu diesem Zwecke das betr. Salz, z. B. Lithiumcarbonat, in ein mit einem Spalte versehenes Porcellanrohr gebracht und hoch erhitzt, während das Rohr evacuirt oder mit Luft oder Kohlensäure gefüllt wurde. In allen diesen Fällen war keinerlei Strahlung zu bemerken, wohl aber trat dieselbe sehr lebhaft ein, wenn Wasserstoff eingeleitet wurde. Pringsheim schliefst daraus, dafs die Lithiumsalze (und ebenso die Salze der anderen Alkalien) keine Lichtemission zeigen, wenn sie unter Ausschlufs chemischer Reductionsvorgänge auf Temperaturen erhitzt werden, bei denen sie in Flammen deutliches Spectrallicht aussenden. Sie beginnen aber sofort zu leuchten, sobald durch Wasserstoff, Eisen oder andere Mittel chemische Reductionen eingeleitet werden. Es folgt daraus, dafs auch in offenen Flammen die Lichtemission der Salze nicht, wie früher angenommen wurde, allein der Temperaturerhöhung zuzuschreiben ist. Wurden an Stelle der Salze die Metalle selbst im Porcellanrohr erhitzt, so ergaben sich die gleichen Erscheinungen. Die Bedingung des Leuchtens ist also nicht, dafs die Flammentemperatur hoch genug ist, um die Salze zu verdampfen und zu dissociiren, sondern vielmehr, dafs die Flamme Stoffe enthält, welche die Metalle aus den Salzen redu-

[1]) Ann. Phys. 49, 347—365. — [2]) Daselbst 45, 428.

ciren. Die Temperatur selbst spielt dabei nur eine secundäre Rolle, indem die Stärke der Reductionsvorgänge von ihr abhängig ist. Pringsheim erweitert diese Schlüsse noch durch die Bemerkung, dafs kein einziger Vorgang bekannt ist, bei dem Gase durch blofse Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht werden ohne die Mitwirkung elektrischer oder chemischer Processe. Es ist daher nach seinem Dafürhalten kein experimenteller Grund zu der Annahme vorhanden, dafs Gase überhaupt durch blofse Temperatursteigerung zum Leuchten gebracht werden können. Die Analogie mit den festen und flüssigen Körpern, bei denen die Lichtemission anscheinend lediglich durch die Temperatur bedingt wird, kann nichts beweisen, weil schon der vollständige Gegensatz zwischen dem Charakter der Gasspectra und dem continuirlichen Spectrum der festen Körper und Flüssigkeiten auf einen grundsätzlichen Unterschied in dem Mechanismus des Leuchtens hinweist. Ebenso wenig läfst sich ein theoretischer Grund für jene Annahme anführen. Denn aus den Schwingungen der Atome allein, welche die kinetische Wärmetheorie annimmt, kann das Leuchten der Gase nicht erklärt werden. Schon die eine Thatsache, dafs einatomige Gase, wie z. B. Quecksilber, ein so complicirtes Spectrum zeigen, scheint zu beweisen, dafs das Leuchten nicht allein vom Zustand der Atome abhängt. *R.*

F. Paschen. Ueber die Emission erhitzter Gase[1]). — Gegenüber der von Pringsheim vertretenen Ansicht, dafs Gase nur dann zum Leuchten gebracht werden können, wenn neben der Temperaturerhöhung auch noch ein chemischer Procefs ihre Moleküle erregt, theilt Paschen eine Reihe von Versuchen mit, welche beweisen, dafs auch die Temperaturerhöhung allein schon eine Lichtemission veranlassen kann. Die Untersuchungen von Hittorf und Siemens, denen es nicht gelang, durch Erhitzung Gase zum Glühen zu bringen, beweisen nach Paschen's Ansicht durchaus noch nichts gegen das Vorhandensein einer Emission in den unsichtbaren Gebieten des Spectrums oder auch einer Strahlung im sichtbaren Theil, die nur zu schwach war, um mit dem Auge bemerkt zu werden. Seine Versuche erstrecken sich auf Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Resultate werden nur bei Kohlensäure und Wasserdampf erhalten, die Strahlung der Luft und des Sauerstoffs war zu schwach, um mittelst des Bolometers klare Beobachtungen zuzulassen. Paschen zweifelt aber nicht daran, dafs auch diese Gase ihre Spectren zeigen werden,

[1]) Ann. Phys. 50, 405—443.

wenn man entweder die Empfindlichkeit des bolometrischen Apparates noch erheblich steigert oder die Gase in dickeren und heifseren Schichten strahlen läfst, als seine Versuchsanordnung dies zuliefs. Es steht damit im Einklange, dafs nach Röntgen's Messungen Kohlensäure und Wasserdampf ein erhebliches Absorptionsvermögen besitzen, Luft und Sauerstoff dagegen nicht. Die Versuche mit den beiden letzteren Gasen werden auch dadurch sehr erheblich beeinträchtigt, dafs ihre Strahlungen eine dicke kalte Schicht derselben Gase passiren müssen, ehe sie das Bolometer treffen und folglich stärkerer Absorption unterliegen, als bei Kohlensäure und Wasserdampf. Die Strahlungen der Luft, welche Hutchins[1]) beobachtet hat, hält Paschen für die Emission der anwesenden Spuren von Kohlensäure oder Wasser. Die Emission für Kohlensäure und Wasserdampf wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich eine Intensitätsverschiebung innerhalb der Emissionsmaxima mit abnehmender Temperatur. Eine Erklärung dieser Thatsache konnte noch nicht gegeben werden. *R.*

V. Schuhmann zeigte, dafs Gelatine eine sehr starke Absorption für die brechbarsten Strahlen im Ultraviolett ausübt und somit *reine Bromsilberschichten zur Photographie der Lichtstrahlen jenseits* 220 $\mu\mu$ *zu verwenden seien*[2]). Der genannte Autor verwendet zu seinen bahnbrechenden Arbeiten über Photographie der brechbarsten Strahlen mit Hülfe des von ihm construirten Vacuumspectrographen Platten, welche mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen sind, auf welcher Schicht er fein vertheiltes Bromsilber absetzen läfst. Die Unterlage von Gelatine wirkt als Sensibilisator. *Er.*

D. Cochin. Ueber die Flammenspectra einiger Metalle[3]). — Die Spectra der Alkalien, welche mittelst der Flamme erhalten werden, sind im sichtbaren Theile nicht mit denen identisch, welche die elektrischen Entladungen liefern. Es war daher von Interesse, eine analoge Vergleichung auch für die stärker brechbaren Strahlengattungen anzustellen. Cochin bediente sich hierzu des photographischen Verfahrens. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden wurden in einer gewöhnlichen Flamme, oder besser im Wasserstoffgebläse erhitzt; die Expositionszeit betrug eine halbe Stunde bis eine Stunde. Cochin erhielt jedesmal die Streifen des Wasserdampfes bei $\lambda = 309$, darüber hinaus konnte er keine

---

[1]) Sill. Am. J. [3] **43**, 357. — [2]) Wien. Akad. Ber. **102**, Abth. 102 a, October 93. — [3]) Compt. rend. **116**, 1055—1057.

Metalllinien bemerken. Im Uebrigen waren die Flammenspectra identisch mit den bereits bekannten Funkenspectren. *R.*

W. N. Hartley. Eine Methode zur Beobachtung der Spectra leichtflüchtiger Metalle und zur Trennung ihrer Spectra von denjenigen der alkalischen Erden [1]). — Weil die Chloride, Sulfate, Nitrate u. s. w. der Alkalimetalle in der Bunsenflamme leicht flüchtig sind und ihre Spectra daher nur immer kurze Zeit andauern, empfiehlt Hartley statt dessen schwerer flüchtige Salze derselben, wie die Borate, Fluorsilicate oder Silicate anzuwenden. Wenn neben den Alkalien auch Erdalkalien vorhanden sind, so ist dies Verfahren gleichfalls von Vortheil, weil sonst die Spectra der Erdalkalien leicht die Linien der Alkalien vollständig überdecken. Vor allem erweisen sich die Borate in diesem Falle als sehr geeignet. Wenn nämlich alle Metalle in solche übergeführt sind, so erscheinen zunächst nur die Linien der Alkalien im Spectrum, die der Erdalkalien treten erst hervor, wenn man Salzsäuregas in die Flamme einleitet und dadurch Rückverwandlung in die Chloride veranlafst. Das Borspectrum erscheint dann zwar auch, stört aber nicht wesentlich, da es nur aus wenigen schwachen Linien besteht. *R.*

W. N. Hartley [2]) untersuchte *die mittelst des Knallgasgebläses erhaltenen Spectren von Alkalimetallen, Metallen und Metalloxyden.* Die zu untersuchenden Körper wurden auf ein Cyanitblättchen, welches löffelartig ausgehöhlt war, gebracht, und der Wirkung des Knallgasgebläses ausgesetzt, das Spectrum derselben wurde photographirt und die erhaltene Negativplatte ausgemessen. *Schwefel* ergab bei dieser Behandlung ein continuirliches, viele Banden aufweisendes Spectrum. *Selen* zeigte eine Reihe schmaler Banden mit engen Zwischenräumen, während *Tellur* sehr gedrängte Banden und vier Linien im brechbareren Theile des Spectrums zeigte (λ = 3383.5, 3287, 3273, 3284). *Nickel*, *Chrom* und *Kobalt* ergaben reine Linienspectren, *Antimon*, *Wismuth*, *Zinn*, *Blei* und *Gold* wohldefinirte Bandenspectren mit wenig Linien, *Eisen* und *Kupfer* Linien und wenig hervortretende Banden, *Mangan* giebt ein Triplet von Linien und scharfe Banden, *Aluminium* und *Zink* geben continuirliche Spectren, von denen das erstere drei Linien (λ = 4042.3968.3 und 3953.5) aufweist. Bei *Cadmium* tritt nur die Linie λ = 3260.2 auf. Von den untersuchten Verbindungen giebt Chromoxyd sechs Linien

---

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 138—141; Chem. News **66**, 313—375. — [2]) Flame Spectra at Heigt Temperatures, Phil. Trans. Roy. Soc. London **105**, 161—217.

des Metalles, welche in ein continuirliches Spectrum eingelagert sind. Bei Kupferoxyd treten zwei Linien des Kupfers auf und ein schönes Bandenspectrum. Magnesiumsulfat giebt ein Bandenspectrum, dessen breite Banden aus enge beisammen liegenden Linien bestehen. In demselben tritt die Linie $\lambda = 2852$ auf. Baryum-, Calcium- und Strontiumsulfat geben Oxydbanden und Linien der Elemente. Phosphorpentoxyd ergab ein continuirliches Spectrum mit einer eigenthümlichen, im Arsenspectrum vorfindlichen Linie. Die Alkalichloride geben mit Ausnahme von Lithiumchlorid, welches ein reines Linienspectrum liefert, neben Linien continuirliche Spectren. Interessant ist das Verhalten des Iridiums, welches in der Knallgasflamme, trotzdem es nicht zum Schmelzen gebracht wird, verdampft. *Er.*

W. N. Hartley[1]) führt, um langanhaltende Flammenfärbungen für Spectralbeobachtungen leicht flüchtiger Metallsalze zu erzielen, die betreffenden Salze in Fluorsilicate, Borate oder Silicate über, da diese Körper der Zersetzung durch Hitze länger widerstehen und weit schwerer flüchtig als die gebräuchlichen Salze, Chloride, Sulfate etc. sind. Dabei hat dieses Verfahren den Vortheil, dafs die etwa vorhandenen schwerer flüchtigen Erdmetalle nicht zur Geltung kommen. Zur Beobachtung dieser wendet Hartley Borate an und untersucht zuerst die Spectren der Alkalien, dann wird HCl in die Flamme geleitet, worauf die Spectren etwa vorhandener Erdalkalien scharf hervortreten. Denselben Zweck, langandauernde Flammenfärbungen zu erhalten, erreichten Eder und Valenta[2]) durch Verwendung eines einfachen Apparates, der aus einem durch ein Uhrwerk in Rotation versetzten kreisförmigen Platindrahtnetz besteht, welches gegen die Horizontale unter einem Winkel von ca. 45° geneigt ist und am tiefsten Punkte in ein Glasgefäfs mit der Salzlösung taucht, während der höchste Theil eine Bunsenflamme passiren muss, welche so immer mit frischer Salzlösung in Berührung ist und eine gleichmäfsige, viele Stunden andauernde Flammenfärbung bewirkt. *Er.*

Das *Spectrum der Ammoniak-Oxygenflamme* wurde von J. M. Eder[2]) eingehend untersucht; derselbe fand bei der Untersuchung dieses Spectrums mittelst des Quarzspectrographen und der photographischen Methode zahlreiche neue und höchst charakteristische Linien und schön definirte Banden im Violett und Ultraviolett. Das Emissionsspectrum des Ammoniaks zeigt folgenden charak-

---

[1]) Chem. News 66, 313. — [2]) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch., LX. Bd. (mit 1 heliogr. Tafel des Ammonspectrums), Wien 1893.

teristischen Bau: 1. findet sich eine Hauptbande α von gröfserer Wellenlänge vom Roth bis in den Beginn des Ultraviolett; 2. eine zweite bisher nicht bekannte Bande von regelmäfsiger Anordnung. Die kräftigste Linie dieser Bande β liegt bei $\lambda = 3359$, die zweite γ bei $\lambda = 3370$; 3. an der stärker brechbaren Seite treten fünf neue analog gebaute Banden auf, welche ihre scharfe Kante gegen das weniger sichtbare Ende richten. *Er.*

J. M. Eder[1]) untersuchte ferner die *Verwendbarkeit der Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultraviolett des Spectrums* und giebt heliographische Tafeln verschiedener Metallspectren, welche zur Orientirung im Ultraviolett sehr gut verwendbar sind[1]). *Er.*

O. Neovius. Ueber die Trennung der Stickstoff- und Sauerstofflinien im Emissionsspectrum der Luft[2]). — Es wurden die Spectra von Luft, Sauerstoff und Stickstoff photographirt und zwar unter Benutzung von Kupfer-, Kohle- und Platinelektroden. *R.*

H. Kayser und C. Runge. Ueber die ultrarothen Spectren der Alkalien[3]). — Die Spectra der Alkalien zeichnen sich durch grofse Regelmäfsigkeit aus, sowie durch weitgehende Symmetrie unter einander. Zu fast allen Hauptlinien der einzelnen Metalle konnten bisher correspondirende Linien in den Spectren der anderen aufgefunden werden, nur im Ultrarothen waren noch deutliche Lücken in dieser Hinsicht zu verzeichnen. Kayser und Runge discutiren von diesem Gesichtspunkte aus die kürzlich von Snow[4]) nach der bolometrischen Methode festgestellten ultrarothen Spectra der Alkalien. Sie kommen zu dem Schlufs, dafs, besonders beim Cäsium, die Snow'schen Linien einige der bisher vorhandenen Lücken ausfüllen. Andere Linien desselben Beobachters stehen aber nicht mit dem regelmäfsigen System der Alkalispectra im Einklang, und Kayser und Runge vermuthen daher, dafs Unreinheit der benutzten Alkalien diese Unsicherheit in den Snow'schen Beobachtungen bedingt. *R.*

H. Wilde. Das Thalliumspectrum und seine Beziehung zu den homologen Spectren des Indium und Gallium[5]). — Obgleich das Thalliumspectrum bereits sehr sorgfältig von namhaften Forschern untersucht ist, so ist doch bisher eine im Roth gelegene Linie desselben stets übersehen worden, weil sie sehr nahe mit

---

[1]) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. 93, LX. Bd. (mit 1 heliogr. Tafel des Ammonspectrums). — [2]) Bihang till. R. Swenska Vet.-Acad. Handlingar **17**, Afd. I, Nr. 8, 69; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 563. — [3]) Ann. Phys. **48**, 150—157. — [4]) Daselbst **47**, 208. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **53**, 369—372.

der C-Linie des Wasserstoffs zusammenfällt und in Folge dessen stets mit dieser verwechselt wurde. Wilde wurde durch die zwischen den Spectren des Thallium, Indium und Gallium bestehenden Regelmäſsigkeiten dazu geführt, ihre Existenz zu vermuthen und experimentell zu untersuchen. Die rothe C-Linie des Wasserstoffs erscheint leicht in den Spectren der Metalle und besonders ihrer Salze, weil das etwa vorhandene Wasser in der Hitze in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Er untersuchte deshalb das Thalliumspectrum unter möglichstem Ausschluſs aller Feuchtigkeit. In einem verschlossenen, zum Theil mit H_2SO_4 gefüllten Glasrohr waren je zwei Elektroden aus Platin und Thallium eingeschmolzen. Nachdem die Luft genügend von der Schwefelsäure entwässert war, gaben die zwischen den Platinelektroden überspringenden Funken im Spectrum die C-Linie nicht mehr, wohl aber erschien dieselbe sofort, wenn die Thalliumelektroden eingeschaltet wurden. Den Einwand, daſs etwa im Thallium Wasserstoff occludirt sein könnte, widerlegte Wilde direct dadurch, daſs auch im trockenen Vacuum geschmolzenes Thallium die rothe Linie zeigte. Eine Vergleichung mit der C-Linie des Wasserstoffs ergab, daſs beide Linien näher zusammen liegen, als die beiden D-Linien des Natriums. Es war für die Thalliumlinie $\lambda = 6560$, für die C-Linie $\lambda = 6558$. Dies erklärt zur Genüge die häufigen Verwechslungen, besonders da die C-Linie bei gewöhnlichem Druck des Wasserstoffgases nur verschwommen erscheint. Die Beziehung zwischen den Atomgewichten der Elemente und dem Charakter ihrer Spectra besteht auch hier, indem die Funkenspectra des Thallium, Indium und Gallium durch Linienpaare dargestellt werden, deren Abstand mit dem Atomgewicht wächst, wie sich aus der folgenden Tabelle ergiebt:

	Mol.-Gew.	$\lambda_I - \lambda_{II}$
Thallium . . .	204	6560 — 5349
Indium	113,4	4510 — 4101
Gallium	70	4170 — 4031

Interessant würde es sein, festzustellen, ob das Scandiumspectrum ebenfalls aus zwei Hauptlinien besteht (die im Ultraviolett liegen müſsten). *R.*

H. Kayser und C. Runge. Ueber die Spectren von Aluminium, Indium und Thallium[1]. — Von den Elementen der

[1]) Ann. Phys. **48**, 126—149.

dritten Gruppe des periodischen Systems wurde zuerst das Bor spectroskopisch untersucht. Dasselbe scheint im Kohlenbogen nur zwei charakteristische Linien zu besitzen, welche den Wellenlängen $\lambda = 2497{,}80$ und $2496{,}84\,\mu$ entsprechen. Die seltenen Elemente, wie z. B. Gallium, konnten wegen ihres hohen Preises nicht in genügender Menge zur spectroskopischen Untersuchung beschafft werden, und es mufsten daher die Messungen auf die drei Elemente: Aluminium, Thallium und Indium beschränkt bleiben. Das Spectrum des Aluminium wurde zwischen den Grenzen $\lambda = 6700\,\mu$ bis $2100\,\mu$ untersucht, die ersten Linien zeigten sich aber nur bei 3961,68 und $3944{,}16\,\mu$ zwischen den Calciumlinien *H* und *K*. Die glänzenden der Thonerde zugehörigen Banden blieben unberücksichtigt. Das Indium besitzt im Funkenspectrum viele Linien, die im Bogenspectrum fehlen, was wiederum als Beweis für die gröfsere Einfachheit und Regelmäfsigkeit der Bogenspectra dienen kann. Weil auch das Indium noch ein sehr kostbares Element ist, so konnten nur wenige spectrophotographische Aufnahmen gemacht werden im Intervalle von 4511,44 bis $2180{,}0\,\mu$. Die Resultate sind daher etwas weniger sicher als bei den anderen Elementen. Die Thalliumspectra wurden erzeugt durch Eintragen des Metalls selbst in den Flammenbogen, nur in einigen Fällen wurde das Chlorid benutzt. Die Beobachtungen erstreckten sich über das Intervall von $6300\,\mu$ bis $2100\,\mu$. Die im Funkenspectrum zwischen $6500\,\mu$ bis $3000\,\mu$ vorhandenen glänzenden Linien fehlen im Kohlenspectrum gänzlich. Nur eine grüne Linie bei $5350\,\mu$ und eine schwächere bei 5330 sind hier im sichtbaren Theile zu constatiren, die übrigen Linien liegen sämmtlich im Ultraviolett. Die Gesetzmäfsigkeiten in dem Bau der einzelnen Spectra, die schon von Cornu für Aluminium und Thallium hervorgehoben wurden, konnten Kayser und Runge bestätigen. Die Linien waren in Paaren geordnet und diese wiederum schieden sich in je zwei Serien, deren Interpolationsformeln für alle drei Elemente aufgestellt wurden. Das von Cornu ausgesprochene Gesetz, nach welchem die Differenzen zwischen den auf einander folgenden Wellenlängen einer jeden Serie den entsprechenden Differenzen des Wasserstoffspectrums proportional sein sollen, wurde indessen nicht bestätigt, wenigstens nicht innerhalb der bei den Messungen möglichen Fehlergrenzen. Die Beziehungen der drei Spectra zu einander wurden durch eine graphische Darstellung verdeutlicht. Aus derselben ergiebt sich eine weitgehende Analogie zwischen den ersten Serien der drei Metalle und ebenso zwischen den zweiten Serien. Mit steigendem Atomgewicht des

Elementes rücken die Serien nach der Seite der gröfseren Wellenlängen hin. Die beiden Serien eines jeden Elementes scheinen übrigens an derselben Stelle auszulaufen. Die Schwingungsdifferenzen für die beiden Serien waren beim Aluminium 112,0 μ, Indium 2213,2, Thallium 7794,9, die, wie schon **Rydberg** bemerkt, den Quadraten der Atomgewichte nahezu proportional sind. Die Quotienten dieser Differenzen durch die Quadrate der Atomgewichte sind dementsprechend nahezu identisch, nämlich: 0,1534, 0,1721, 0,1879. Auch die drei Constanten der Interpolationsformeln für die einzelnen Serien stehen bei den drei betrachteten Metallen in gewissen leicht übersichtlichen Regelmäfsigkeiten. *R.*

Ueber die Spectren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismuth machten **Kayser** und **Runge** in den Abhandlungen der Berliner Akademie der Wissenschaften [1]) Mittheilung. Die genannten Autoren haben das Bogenspectrum der obigen Metalle mittelst eines **Rowland**'schen Concavgitters von 650 cm Krümmungsradius photographirt und ausgemessen, wobei auf die D-Linien des Sonnenspectrums und zwar auf $D_1 = 5896.16$ und $D_2 = 5890.19$ *Æ* bezogen wurde. Sie fanden im Bogenspectrum des Zinns 14, in jenem des Bleies 13, bei Antimon 7 und bei Wismuth 22 neue Linien. Arsen zeigte im ganzen sichtbaren Theile nicht eine einzige Linie, dagegen deren sehr viele von $\lambda = 3000$ bis $\lambda = 2000$. Die beiden Hauptlinien $\lambda = 2349$ und 2288 wurden von **Kayser** und **Runge** fast in jedem Kohlenbogenspectrum constatirt. Das Arsen scheint also als Verunreinigung sehr häufig aufzutreten. Zinn wies im sichtbaren Theile nur zwei Linien auf, Antimon zeigte dort nur verwaschene unscharfe Linien, während Wismuth eine Anzahl einseitig nach Roth verbreiteter Linien und fünf sehr enge Paare, deren Schwingungszahlen die gleichen Differenzen zeigen, erkennen läfst. *Er.*

Eder und **Valenta** stellten eine Reihe von Untersuchungen an. Die Genannten untersuchten *das Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffs im Inductionsfunken und das ultraviolette Funkenspectrum nasser und trockener Holzkohle* [2]) und ermittelten die günstigsten Bedingungen bezüglich der Verwendung von Kohleelektroden für die Zwecke der Prüfung von Metallsalzen im ultravioletten Theil des Spectrums mittelst der photographischen Methode, wobei sich ergab, dafs das Spectrum der Kohle sowohl bei nasser wie bei trockener Kohle im Wasserstoffstrome die

---

[1]) 93. Siehe auch Ann. Phys. 52, 93. — [2]) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. 93, LX. Bd.

wenigsten Linien aufweist und daher diese Anordnung unter Benutzung eines kräftigen Funkens am geeignetsten ist, wenn es sich um die Herstellung von Metallspectren, mittelst Kohleelektroden, welche mit den betreffenden Salzlösungen befeuchtet wurden, handelt. Eder und Valenta beobachteten bei diesen Untersuchungen, je nachdem man die Kohle an der Luft im Wasserstoff, sowie im trockenen oder nassen Zustande im Inductionsfunken spectrographisch (Quarz) prüft, folgende Spectren: 1. Das Spectrum (Linienspectrum) des elementaren Kohlenstoffs. 2. Das Bandenspectrum der Kohle (Swan'sches Spectrum), welches bald ganz, bald wieder nur fragmentarisch auftritt, mitunter auch ganz verschwindet. Es tritt besonders in der Aureole im Kohlefunken in einer Wasserstoffatmosphäre auf, wenn schwache Funken verwendet werden. 3. Cyanbanden, bei Gegenwart von Stickstoff (besonders an trockener Luft mit starkem Funken). 4. Eventuell sogenannte „Luftlinien“ bei Gegenwart von Luft, insbesondere bei trockener Kohle und starkem Funken. 5. Eventuell das Bandenspectrum des Stickstoffs am positiven Pole, besonders bei nasser Kohle und schwachem Inductionsfunken ohne Leydener Flaschen, natürlich bei Gegenwart von Stickstoff. 6. Eventuell das Spectrum des Wasserdampfes mitunter vermengt mit Wasserstoff- und Sauerstofflinien (bei feuchter Kohle und starkem Flaschenfunken). 7. Eventuell Kohlenoxydbanden, welche sich hier und da in der Aureole des Kohlefunkens bei Gegenwart von Sauerstoff oder Kohlensäure zeigen. 8. Sauerstofflinien, welche sich bei kräftigen Funken nicht nur in Luft, sondern auch bei Gegenwart von Kohlensäure zeigen. 9. Das Emissionsspectrum des Ammoniaks (bei nassen Kohlenelektroden, schwachem Inductionsfunken ohne Leydener Flasche und in der Luft). 10. In geschlossenen Gefäfsen bei Gegenwart von Luft tritt das Absorptionsspectrum von Untersalpetersäure auf (besonders im starken Flaschenfunken). *Er.*

Eder und Valenta untersuchten ferner das *Emissionsspectrum des elementaren Siliciums*[1]) und gaben auf Grund dieser Untersuchung Daten für den spectrographischen Nachweis dieses Elementes auf photographisch spectralanalytischem Wege. Das Spectrum des Siliciums ist charakterisirt durch die im Ultraviolett auftretenden Linien $\lambda = 3905$, 3862, 3855 im Anfange des Ultraviolett, denen zahlreiche feine Linien folgen, weiter durch die Hauptlinien $\lambda = 2881$, 2631, 2542 und durch die Bande $\lambda = 2829 - 2506$, ferner die Linie 2435. Im brechbarsten Theil wurde

[1]) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. 93, LX. Bd.

von Eder und Valenta eine Hauptbande von $\lambda = 2219^5 - 2208^5$ und die Hauptlinie 2122 . 8 gefunden. Die genannten Autoren untersuchten ferner das *ultraviolette Linienspectrum des elementaren Bor* [1]) und constatirten, dafs die wesentlichen und charakteristischen Hauptlinien dieses Elementes im ultravioletten Theile des Spectrums liegen. Unter diesen ist die Linie $\lambda = 3451 . 3$ und die Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 2497 . 7 \\ 2496 . 8 \end{cases}$ charakteristisch, die letztere die kräftigste im ganzen Spectrum. Ferner stellten die Genannten Untersuchungen *über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreactionen im ultravioletten Theile des Spectrums* [2]) an und ermittelten zahlreiche neue Linien im Borsäureflammenspectrum. Im Flammenspectrum des Kaliums wurden zwei neue Linien $\lambda = 3447 . 2$ und $3217 . 5$, in jenem des Lithiums die Linien $\lambda = 4602 . 4$ und $3232 . 8$ im Ultraviolett und $\lambda = 6103$ neu im Rothgelb gefunden. Im Calciumflammenspectrum fanden Eder und Valenta 30 neue Calciumoxydbanden, im Baryumflammenspectrum mehr als 20 neue Baryumoxydbanden. Das borsaure Flammenspectrum wies im ultravioletten Theile einige neue Banden auf, welche aber im Gegensatz zum elementaren Borspectrum nicht charakteristisch sind. Den sämmtlichen Arbeiten sind Tabellen der gemessenen Wellenlängen und in Heliogravure ausgeführte Abbildungen der Spectren beigegeben, welche das Resultat der Messungen ersichtlich darstellen und die Kenntnifs der Flammenreactionen im ultravioletten Theile des Spectrums abschliefsen. *Er.*

O. Vogel. Ueber die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spectralanalytischen Mineraluntersuchungen [3]). — Weil die Temperatur der gewöhnlichen Gasflamme bei vielen Mineralien nicht ausreicht, um zur spectralanalytischen Untersuchung brauchbare Spectra zu ergeben, die Anwendung des elektrischen Funkenspectrums aber umständlich ist, versuchte O. Vogel die Leuchtgassauerstoffflamme zu benutzen, deren Temperatur die der gewöhnlichen Gasflamme bekanntlich ebenfalls weit übertrifft. Die mit derselben beobachteten Spectra zeigten im Allgemeinen alle Linien der Funkenspectra, wenn auch nicht in gleicher Helligkeit. Die ultravioletten Theile des Spectrums kamen natürlich durchweg kräftiger zum Ausdruck als bei der Bunsenflamme, weniger dagegen die ultrarothen. Zur Erzeugung der Leuchtgas-

---

[1]) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. 93, LX. Bd. — [2]) Daselbst. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 42—62.

sauerstoffflamme benutzte Vogel den gewöhnlichen Linnemann'-schen Brenner, über dessen zweckmäfsigste Regulirung er nähere Vorschriften giebt. Besondere Rücksicht ist darauf zu nehmen, dafs in genügender Menge Sauerstoff zugeführt wird, weil sonst das Kohlespectrum neben dem des Minerals erscheint. Die Substanz wurde zumeist auf Stäbchen aus Retortenkohle oder Stahldraht in die Flamme eingebracht, weil Platindrähte zu schnell abschmolzen. Von den analytischen Resultaten, die O. Vogel bei seinen Messungen erhalten hat, verdient hervorgehoben zu werden, dafs er in fast allen untersuchten Mineralien Lithium constatirte, auch da, wo man es bisher nicht vermuthete. In Anbetracht dieser grofsen Verbreitung des Lithiums fiel sein Fehlen in den Stafsfurter Salzen auf. *R.*

Zur spectralanalytischen Auffindung von Mg und Al empfiehlt O. Vogel[1]), dieselben an organische Farbstoffe zu binden (Alkanna oder Hämatoxylin eignet sich am besten) und die Absorptionsspectren der Lösungen zu beobachten. *Er.*

C. Grebe[2]) untersuchte die Absorptionsspectren von Lösungen verschiedener Azofarbstoffe; er benutzt als Lösungsmittel zuerst concentrirte Schwefelsäure, da man mit Alkohol und Wasser als Lösungsmittel Absorptionsstreifen, welche weiter gegen das brechbarere Ende des Spectrums gelegen und dabei recht unscharfe Begrenzungen aufweisen, erhält. Grebe hat über 100 Farbstoffe untersucht und es befinden sich unter diesen Azosalze von Anilin und Phenolen, Naphtolen, Naphtylaminen von Amidoazobenzol und Naphtolen von Anilinen, von Amidoazotoluol und Naphtolen, von Amidoazobenzosulfosäuren combinirt mit Naphtolen u. s. w. Grebe fand: 1. dafs die Absorptionsstreifen bei zunehmendem Kohlenstoffgehalte der Azofarben vom brechbaren gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums sich verschieben; 2. dafs durch den Eintritt von Hydroxyl- oder Amidgruppen Verschiebungen gegen das rothe Ende des Spectrums bewirkt werden. Der Einflufs, welchen die Stellung der betreffenden Gruppen auf die Lage der Absorptionsbänder nimmt, ist ein durchaus regelmäfsiger, z. B. absorbiren die α-Verbindungen nahezu um den gleichen Betrag weiter nach Roth, wie die isomeren β-Verbindungen, wenn das Hydroxyl im Naphtalinrest substituirt ist; 3. eine Verschiebung gegen das violette Ende des Spectrums bewirkt bei ihrem Eintritte in den Naphtalinrest

---

1) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 52. — 2) Zeitschr. physik. Chem. 10, 673—698.

die Sulfogruppe. Die gröfste derselben ist nahezu constant mit 40 $\mu\mu$ beobachtet worden, dabei tritt die Zweistreifung deutlich hervor. *Er.*

Zur quantitativen Bestimmung von Rubidium auf spectralanalytischem Wege empfehlen F. A. Gooch und J. J. Phinney[1]) eine Methode, bei welcher die Chlorrubidium enthaltende Lösung so lange verdünnt wird, bis die Helligkeit der Spectrallinien jener der Linien einer Normalrubidiumlösung von bekanntem Gehalte gleichkommt. Um gleiche Mengen der Lösungen resp. des darin enthaltenen Salzes in die Flamme zu bringen, benutzten die Verfasser einen über eine aus einem Platindraht von bestimmter Stärke gewundene Röhre von bestimmten Dimensionen. Da die Gegenwart von grofsen Mengen von NaCl und KCl störend wirkt, mufs die Hauptmenge dieser Körper vor der spectroskopischen Untersuchung entfernt werden. Für den spectroskopischen Nachweis des Kaliums neben Rubidium wird die zu untersuchende Lösung und die Normallösung so eingestellt, dafs ihre Rb-Linien die gleiche Helligkeit haben, dann zu letzterer so viel KCl gefügt, bis die K-Linien gleich hell sind und dann erst werden die Rb-Linien beider Lösungen genau verglichen. Die Methode kann brauchbar sein, wenn es sich um sehr kleine Mengen Rb handelt. *Er.*

Julius. Bolometrische Untersuchungen einiger Absorptionsspectra[2]). — Die bisher vorliegenden Messungen von Absorptionsspectren im ultrarothen Theil des Spectrums erstrecken sich (mit wenigen Ausnahmen) nicht weiter als bis zu Wellenlängen $\lambda = 1{,}2\,\mu$. Julius hat es daher unternommen, mit Hülfe des Spectrobolometers eine Anzahl von Beobachtungen auch für gröfsere Wellenlängen (bis $\lambda = 20\,\mu$) durchzuführen. Die untersuchten Flüssigkeiten befanden sich in einem Steinsalztroge, nur für Wasser wurde ein Glastrog mit eingesetzten Flufsspathplatten benutzt. Das beschränkte Versuchsmaterial liefs keine sehr weitgreifende allgemeine Schlüsse zu, doch zeigten sich immerhin einige bemerkenswerthe Regelmäfsigkeiten. So hatten z. B. alle Verbindungen, welche die Gruppe CH_3 enthalten, zwei Absorptionsmaxima für $\lambda = 3{,}45\,\mu$ und für $\lambda = 8$ bis $9\,\mu$. Die Flüssigkeiten, welche Sauerstoff enthalten, absorbiren bei der benutzten Schichtdicke die Wellen von 10 bis 20 μ nahezu vollständig; die

---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 132; aus Sill. Am. J. [3] 44, 392—400. — [2]) Verhdlg. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Dal. 1, No. 1. Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 34—37.

chlorhaltigen Substanzen zeigen ebenfalls gewisse Uebereinstimmungen u. s. w. Andererseits ist aber das sehr starke Hervortreten constitutiver Einflüsse nicht zu verkennen. Alle Alkohole haben z. B. ähnliche Absorptionsspectra. Besonders charakteristisch ist hierfür auch, dafs isomere Stoffe (Aethyläther und die beiden Butylalkohole) mit verschiedener Constitution auch verschiedenartige Absorptionsvermögen besitzen. Es scheint also demnach, dafs die Absorption weniger eine additive als vielmehr eine constitutive Eigenschaft der zusammengesetzten Stoffe ist, wenn sich auch freilich gewisse additive Züge nicht leugnen lassen. Julius weist darauf hin, dafs man die Absorptionsspectra der Stoffe daher wohl manchmal auch als werthvolle Hülfsmittel bei der Constitutionsbestimmung wird heranziehen können. *R.*

K. Angström. Untersuchungen über die spectrale Vertheilung der Absorption im infrarothen Spectrum[1]. — Vermittelst des Spectrobolometers wurde die Absorption der ultrarothen Strahlen eines Argandbrenners beim Durchgang durch verschiedene Kohlenstoffverbindungen untersucht. Die untersuchten Gase und Dämpfe (Methan, Aethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff) befanden sich in Glasröhren von 6 resp. 12 cm Länge, die innen geschwärzt und durch Steinsalzplatten an den Stirnseiten verschlossen waren. Die Flüssigkeiten (Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff) wurden in einem aus Steinsalzplatten gebildeten Absorptionsgefäfs in die Lichtstrahlen eingeschaltet. Die charakteristischen Absorptionsstreifen wurden durch eine Anzahl von Tafeln wiedergegeben. Angström zieht aus seinen Messungen den Schlufs, dafs die starken Absorptionsstreifen, welche das Sonnenspectrum an der ultrarothen Seite scharf abschliefsen (X und Y nach der Bezeichnung von Langley) von der Absorption durch Kohlensäure herrühren. Bei den Stoffen, welche sowohl als Dampf wie als Flüssigkeit untersucht wurden, und zwar in solchen Schichtdicken, dafs beide Male dieselbe Substanzmenge vom Licht passirt werden mufste, ergab sich, dafs die Absorptionsspectra weder quantitativ noch qualitativ genau übereinstimmen, wenn auch der allgemeine Charakter der Absorption gewahrt blieb. Die Absorption durch Diamant war im Wesentlichen mit derjenigen der vorstehend erwähnten Kohlenstoffverbindungen übereinstimmend. Ob dies aber nur ein Zufall ist, oder ob die Eigenschaften des reinen Kohlenstoffs sich stets in seinen Verbindungen wiederfinden, konnte Angström

[1]) Phys. Revue 1, 597—623. Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 332—334.

noch nicht entscheiden. Spätere Versuche sollen erst noch darüber Aufschlufs geben. *R.*

E. Lellmann und J. Schliemann. Ueber die Affinitätsgröfsen der Säuren. (3. und 4. Abhandlung)[1]. — Fortsetzung der früheren Untersuchung und Ausdehnung derselben auf zahlreiche Fettsäuren und aromatische Säuren. Die Resultate stimmen mit den entsprechenden von Ostwald nicht immer gut überein, entsprechen aber im Verlauf der Fettreihe zum Beispiel mehr dem Wahrscheinlichen. Auch die Reihenfolge der Säuren, nach ihren Dissociationsconstanten geordnet, zeigt erhebliche Abweichungen von den Ostwald'schen Resultaten. *Bs.*

A. Görtz. Ueber spectrophotometrische Affinitätsbestimmungen[2]. — Nach der von Lellmann angegebenen Methode wurde aus der spectrophotometrisch gemessenen Farbenintensität von Buttergelblösungen die Dissociation derselben bei Gegenwart anderer Basen und mithin die Affinitätsconstante der letzteren bestimmt. Die erhaltenen Resultate bestätigen durchweg die bisher auf anderen Wegen gewonnenen Anschauungen über die Dissociation schwacher Basen und das Gesetz von Guldberg-Waage. *R.*

A. Weigle. Spectrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen[3]. — Weigle fand, dafs das Spectrum des salzsauren Rosanilins (Fuchsins) beim Zusatz von Salzsäure sich qualitativ verändert. Er schlofs daraus, dafs durch den Säurezusatz neben dem Fuchsin noch eine andere gefärbte Substanz in der Lösung gebildet wird, und zwar das dreisäurige Chlorid des Rosanilins. Weil die beiden Salze an zwei verschiedenen Stellen des Spectrums in ungleichem Mafse absorbirende Wirkungen ausüben, so war es nach dem Vierordt'schen Verfahren möglich, den Gehalt der Lösung an beiden Substanzen gesondert zu bestimmen. Es ergab sich dabei indessen, dafs die Summe beider Salze stets eine geringere Menge Salzsäure und Rosanilin in Anspruch nahm, als thatsächlich vorhanden war. Weigle zieht daraus die Folgerung, dafs noch eine dritte Verbindung des Rosanilins mit Salzsäure existirt (das zweisäurige Salz), die ungefärbt ist und somit keine Absorption bewirkt. Er erhielt folgende Tabelle für die procentische Vertheilung der drei Salze bei wechselndem Salzsäuregehalt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **274**, 141—156, 156—173. Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 1059—1060. — [2]) Dissert. Tübingen; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 378. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 227—247.

HCl im Liter	Procentische Vertheilung		
	dreifach saures Salz	zweifach saures Salz	einfach saures Salz
167,11	98,77	—	—
161,03	101,31	—	—
148,87	90,49	9,46	0,05
107,31	54,10	45,79	0,11
65,74	33,68	66,17	0,15
24,18	16,43	83,37	0,20
13,78	10,46	89,25	0,29
3,39	2,88	96,14	0,98
1,697	—	97,77	2,23
0,848	—	93,55	6,45
0,566	—	89,75	10,25
0,283	—	68,82	31,18
0,189	—	53,92	46,07
0,094	—	18,45	81,55
0,047	—	—	100,80
0,024	—	—	99,20

In sehr stark saurer Lösung besteht also nur das dreifach saure Salz. Mit abnehmender Concentration der Salzsäure verschiebt sich dann das Gleichgewicht fortgesetzt zu Gunsten des zweifach und des einfach sauren Salzes, bis in ganz verdünnten Lösungen nur noch das letztere allein existenzfähig erscheint. Aufser dem Rosanilin wurden noch einige andere gefärbte Basen in gleicher Weise untersucht und zwar die Nitraniline, Nitrotoluidine und Nitro-Naphtylamine. Aus den bei Zusatz wechselnder Mengen von Salzsäure gefundenen Absorptionscoëfficienten geht hervor, dafs hier überall das salzsaure Salz derjenigen Verbindung, in welcher die Nitrogruppe zur Amidogruppe in Orthostellung steht, gegen Wasser am unbeständigsten ist. Etwas beständiger ist das salzsaure Salz der Verbindung, in welcher diese Gruppen zu einander in Para-Stellung, am beständigsten das der Verbindung, in welcher sie in der Metastellung sich befinden. *R.*

Lothar Meyer. Nachtrag zu der Abhandlung von A. Weigle: Spectrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen[1]). — In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Rosenstiehl[2]) nachgewiesen, dafs die dreisäurigen Chlor-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 426—428. — [2]) Compt. rend. 116, 194.

und Bromwasserstoffsalze des p-Rosanilins und des Hexamethylrosanilins nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, drei, sondern vier Atome Chlor enthalten. Meyer schliefst sich der daraus abgeleiteten Hypothese über die Constitution dieser Salze durchaus an. Die in der Arbeit von Weigle mitgetheilten Versuche sind in Folge dessen etwas anders aufzufassen, lassen sich aber auch auf Grund der neueren Hypothese ganz ungezwungen deuten. Es wäre dann anzunehmen, dafs die Salze des Rosanilins, wie dieses selbst, ebenfalls farblos seien, und dafs die in der sehr concentrirten Salzsäurelösung entstehende gelbrothe, im Verhältnifs zu der des Fuchsins schwache Färbung durch Wiedereintritt von Cl für OH in das p-Rosanilin erzeugt wird. Wenn die Rosaniline amidirte tertiäre Alkohole sind, und die Fuchsine ihre Chlorwasserstoffester, so würde die Entfärbung der Lösung durch Zusatz von Wasser oder Salzsäure sich leicht aus der dadurch bewirkten Dissociation in Rosanilin und Chlorwasserstoff erklären. *R.*

G. Magnanini [1]) suchte in einer Arbeit über die Hypothese der Farbe der Ionen nachzuweisen, dafs die Hypothese, die Farbe gefärbter Salzlösungen sei wesentlich von der Farbe der in ihnen enthaltenen Ionen abhängig, und es besitze allgemein der dissociirte Theil eines Elektrolyten eine von der des nicht dissociirten verschiedene Färbung [2]), den Thatsachen nicht entspricht. Stark verdünnte, also nur noch Ionen enthaltende Lösungen der Alkaliviolurate zeigen nämlich den gleichen rothen Farbenton, das Violurion müfste also nach der obigen Theorie roth gefärbt sein. Nun ist aber die nicht unbeträchtlich dissociirte Lösung von Violursäure in reinem Wasser, die doch auch freie Violurionen enthält, nicht gefärbt. Die Violurionen sind also farblos und können daher auch nicht die Färbung der Alkalivioluratlösungen verursachen. Die Beobachtung Ostwald's, dafs Salze mit gleichem gefärbtem Ion in verdünnter Lösung das gleiche Absorptionsspectrum zeigen, ist kein Beweis dafür, dafs dasselbe das des gefärbten Ions ist, da man die gleiche Thatsache bei verschiedenen gefärbten Salzen der Violursäure beobachten kann, deren Ion farblos ist. Die Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens bildet kein Argument gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation; ein Einflufs der letzteren auf die Färbung ist aber auszuschliefsen. *Wy.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 369; Zeitschr. physik. Chem. 12, 56—62. — [2]) JB. f. 1892, S. 55.

J. Wagner[1]) wandte sich mit einer Abhandlung über den gleichen Gegenstand gegen die vorstehenden Ergebnisse Magnanini's. Er fand, dafs das Verhalten der Violursäure durchaus der Theorie der gefärbten Ionen entspricht. Auf keine Weise konnten farblose, sondern immer nur violett gefärbte Lösungen von Violursäure erhalten werden, deren colorimetrische Untersuchung genau den erwarteten Färbungsgrad ergab. Zusatz fremder Säuren schwächt durch Zurückdrängen der Dissociation die Färbung, wie die Theorie verlangt. — Von Interesse ist noch die Thatsache, dafs die Färbung der festen Violurate innerhalb der Gruppen des natürlichen Systems, besonders in der Kaliumreihe, sich regelmäfsig mit dem Atomgewicht ändert. *Wy.*

W. Ackroyd. Ueber den Ursprung der Farbe. I. Beziehung des Molekular- und Atomvolumens zur Farbe[2]). — Wenn ein Element oder eine Gruppe R sich mit anderen Elementen oder Gruppen R' verbindet, so ändern sich die Farben der Verbindung bei steigendem Gewicht von R' und demnach bei steigendem Molekularvolumen der Verbindung resp. bei steigendem Atomvolumen der Gruppe R' in einer bestimmten Reihenfolge. Diese als „metachromatische Scala" bezeichnete Reihenfolge ist Weifs, Blau, Grün, Gelb, Orange, Roth, Braun, Schwarz. Je höher das Molekularvolumen steigt, um so mehr ändert sich die Farbe vom weifsen zum schwarzen Ende der Scala. So ist z. B. Wismuthdioxyd gelb, Wismuthpentoxyd braun. Wenn andererseits Kupferoxydul roth ist, das Kupferoxydul aber schwarz, so ist das nach Ansicht des Verfassers dahin zu deuten, dafs das Kupferoxyd polymer ist, also ein höheres Molekularvolumen besitzt, als ihm nach der Formel CuO zukommt. *Bdl.*

W. Ackroyd. Ueber den Ursprung der Farbe. II. Die Farbenscala. Thermische Beziehungen. Das Gesetz der Farbe[3]). — Als weitere Beispiele für die Gültigkeit seines Gesetzes führt der Verfasser die folgenden Stoffe an. Platinchlorür, $PtCl_2$, ist grün, Platinchlorid, $PtCl_4$, ist gelb. Magnesiumchromat und Zinkchromat sind gelb, Cadmiumchromat ist orange. Das Hydrat $CoJ_2 . 2H_2O$ ist grün, $CoJ_2 . 6H_2O$ ist roth. Thonerde ist weifs, Chromoxyd grün, Eisenoxyd roth. Kaliumchromat ist gelb, Kaliumdichromat ist roth. Beim Erwärmen ändert sich die Farbe jeder Verbindung so, dafs sie sich vom weifsen nach dem

---

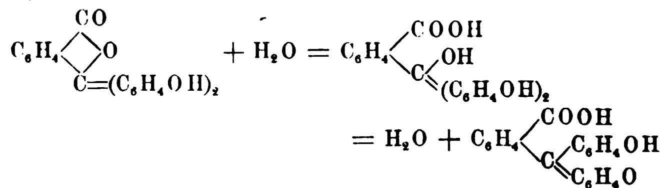
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 314—321. — [2]) Chem. News 67, 27. — [3]) Daselbst, S. 64—65.

schwarzen Ende der Scala verschiebt. Wahrscheinlich sind alle Stoffe beim absoluten Nullpunkt der Temperatur weifs. *Bdl.*

W. Ackroyd. Ueber den Ursprung der Farbe. III. Jod und Jodlösungen [1]). — Es wurden die Absorptionsspectren der gelben wie braunen Lösungen von Jod in Alkohol und der violetten Lösungen in Schwefelkohlenstoff und in Kohlenstofftetrachlorid untersucht. Jod bildet dadurch, dafs seine Farbe im festen Zustande braun, im Dampf violett ist, eine Ausnahme von der Farbenregel des Verfassers. Auch einige organische Farbstoffe fügen sich der Farbenregel nicht. *Bdl.*

William Ackroyd. Ueber den Ursprung der Farbe. IV. Schwingungen, Aetherbrecher, Sauerstoff [2]). — Wenn die Farbe einer Verbindung sich bei der Erwärmung ändert, so liegt dies an einem Zerfall ihrer Moleküle. Als Aetherbrecher werden die ponderablen Moleküle absorbirender Stoffe bezeichnet, weil sie wie Klippen auf Meereswellen brechend auf Aetherwellen wirken. Die blaue Farbe des flüssigen Sauerstoffs wird nach den Anschauungen des Verfassers durch die Stellung dieses Elementes in der Schwefelgruppe erklärt. *Bdl.*

Henry E. Armstrong. The origin of colour (including fluorescence). VII. The phtaleïns and fluoresceins [3]). — Durch Bernthsen, welcher nachweist, dafs die Rhodamine durch alkoholische Salzsäure in Ester verwandelt werden und somit nicht Lactone sind, reihen sich diese Verbindungen in die Theorie des Verfassers ein. Er nimmt an, dafs sie unter Einwirkung von Alkalien folgende Reactionen erleiden:

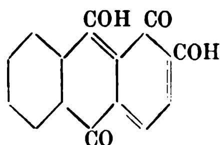


Der letzten Verbindung schreibt er einen Chinoncharakter zu. Auch bei dem Fluoresceïn nimmt er in Gegensatz zu Friedländer an, dafs eine Umlagerung zum Chinon stattfindet, auch wenn die xanthonartige Formel Friedländer's richtig ist. Er benutzt dann den aufgestellten Chinoncharakter der Fluoresceïne als Argument für die Behauptung, dafs die Fluorescenz eine Art Farbe sei. *v. Lb.*

---

[1]) Chem. News 67, 111—112. — [2]) Daselbst, S. 147—148. — [3]) Daselbst, S. 143—144.

Henry E. Armstrong. The origin of colour. VIII. The limitation of colour to truly quinonoid compounds. Change of colour as indicative of change of structure, as in the case of alizarin [1]). — Eine chinonartige Verbindung ist eine solche, bei der in einem ungesättigten Sechsring zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Bindungen aufserhalb des Ringes an ein Atom gebunden sind, und in der sich diese beiden Atome in Para- oder Orthostellung befinden; man kann solche Körper als Hexaphene bezeichnen. Die wesentlichen Bestandtheile eines solchen Hexaphenringes scheinen auch wesentlich für das Vorhandensein der Eigenschaften eines Farbstoffs zu sein. Die Succinobernsteinsäure soll eine nur scheinbare Ausnahme sein, und den gefärbten Präparaten werden isodynamische Formen zugeschrieben. Andere scheinbar gefärbte Präparate werden als verunreinigt bezeichnet. In dem Zincke'schen gelben Chlorirungsproduct von β-Naphtol wird die Gruppe $C{=}Cl_2$ angenommen und zwischen den beiden Chloratomen wird eine Bindung auf Grund thermochemischer Beobachtungen von Thomson angenommen. Die Färbung der Naphtochinone zeigt, dafs entweder schon eine Doppelbindung neben den C=O-Gruppen genügt, um Färbung zu bewirken, oder dafs man der centrischen Formel hier die Kekulé'sche vorziehen mufs. Orthochinone sind roth, Parachinone gelb. Dem Alizarin wird deshalb die Formel



zugeschrieben. *v. Lb.*

Henry E. Armstrong. Note on optical properties as indicative of structure [2]). — Die optischen Eigenschaften werden durch das Zusammenwirken gewisser Gruppen bestimmt. Aus der Molekularrefraction schliefst der Verfasser, dafs das Nickeltetracarbonyl und das Eisenpentacarbonyl ringartig gebaut seien. Stickoxydul, Trimethylen, Aethylenoxyd sollen offene Ketten haben. In den Paraffinen haben die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome bestimmte Refractionswerthe, in den aromatischen Verbindungen machen sich jedoch constitutive Einflüsse geltend. Der grofse Sprung in der Molekularrefraction durch Anlagern von zwei

[1]) Chem. News 67, 144—145. — [2]) Daselbst, S. 153—155.

Wasserstoffen an das Benzol spricht für die centrische Benzolformel. *v. Lb.*

Henry E. Armstrong. The origin of colour. IX. Note on the appearance of colour in quinoline derivatives and of fluorescence in quinine [1]). — Aus den beobachteten Brechungsexponenten findet der Verfasser den Schlufs gerechtfertigt, dafs die centrische Benzolformel leicht in die Aethenoïdform übergeht. Ein solcher Uebergang wird von ihm deshalb für die gefärbten Chinolinderivate in Anspruch genommen. *v. Lb.*

Henry E. Armstrong. The origin of colour. Coloured hydrocarbons [2]). — Es wird versucht, die Farbe des Acenaphtens auf eine orthochinoïde Structur zurückzuführen. *v. Lb.*

D. Schrijnen. Eigenthümliche elektrische Erscheinung bei Darstellung von Salipyrin [3]). — Beim Eindampfen eines Gemisches von Antipyrin, Salicylsäure und Wasser bis zur Verdunstung des Wassers erhält man einen Krystallkuchen, der beim Zerreiben blauweifse Funken abgiebt, die nach der nicht weiter bewiesenen Anschauung des Verfassers elektrischer Natur sind. *Bdl.*

Elektromotorische Kräfte.

Georg Staats. Ueber den Einflufs der Reibungselektricität auf die Amalgambildung [4]). — Silberscheibchen, die in Quecksilber getaucht wurden, welches sich im Inneren einer Leydener Flasche befand, amalgamirten sich stärker, wenn die Flasche geladen, als wenn sie ungeladen war. *Bdl.*

P. Bachmetjeff. Thermoelektrische Eigenschaften der Elemente [5]). — Verfasser fand auch am *Palladium* das von ihm aufgestellte Schema für Stromrichtungen bei Berührung von deformirtem und unbelastetem Metall bestätigt. Die elektromotorische Kraft wächst bei gegebener Temperaturdifferenz der Löthstellen anfänglich proportional der Belastung und nähert sich dann einem Maximum. Beim Vergleich mit den früher untersuchten Metallen ergaben sich Regelmäfsigkeiten, die der Anordnung der Elemente im Mendelejeff'schen System entsprechen. *St.*

S. Lussana. Einflufs der Temperatur auf die elektromotorische Kraft der Concentrationselemente und die Wanderung der

---

[1]) Chem. News 67, 155. — [2]) Daselbst 68, 255. — [3]) Pharm. Centr.-H. 34, 727. — [4]) Ber. 26, 1796—1797. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25; Phys. Abth. I, 256—263; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 18, 1059.

Ionen[1]). — Zur Untersuchung kamen Ketten aus verschieden concentrirten Lösungen von Zinksulfat, von Kupfersulfat und von Bleinitrat, die sich in den beiden äufseren, weiten Schenkeln eines Doppel-U-Rohrs befanden, dessen innere, kapillare Schenkel mit Wasser gefüllt waren. Die Messungen wurden bei 0°, bei Zimmertemperatur und bei 40° mit Hülfe eines Capillarelektrometers vorgenommen. Die Ströme gingen in den Elementen von der schwächeren zur stärkeren Lösung. Bei Zinksulfat und bei Kupfersulfat steigt die elektromotorische Kraft proportional der absoluten Temperatur, bei Bleinitrat dagegen rascher. — Als Apparat zur Bestimmung der Wanderung der Ionen bei verschiedenen Temperaturen diente ein horizontal liegendes, vierfach gebogenes ꟿ-förmiges Rohr, dessen mittlerer und dessen äufsere Schenkel erweitert und mit verticalen Ansatzstutzen versehen waren. Die Stutzen der äufseren Röhren enthielten die Elektroden. Der Ueberführungscoëfficient des Metalles, d. h. das Verhältnifs der übergeführten Menge zu der aus dem Metallniederschlag in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter berechneten, durch den Strom direct ausgeschiedenen Menge desselben, wächst proportional mit der absoluten Temperatur und nimmt mit abnehmender Concentration ab. Die aus den Ueberführungszahlen sich nach den Formeln von Helmholtz und von Nernst für die elektromotorischen Kräfte ergebenden Werthe stimmten nur beim Zinksulfat annähernd mit den Beobachtungen; im Allgemeinen sind die nach Nernst berechneten zu grofs, die nach Helmholtz berechneten zu klein. Bei zunehmender Verdünnung wird die Uebereinstimmung der Ersteren mit der Beobachtung etwas besser, die der Letzteren noch schlechter. Die Resultate von Bein erscheinen wegen möglicher Wärmeströmungen in dem von Bein benutzten Apparate, sowie wegen der Art der Trennung der Flüssigkeit nach beendeter Elektrolyse nicht völlig einwurfsfrei. *Wy.*

S. Lussana. Experimentaluntersuchungen über die thermoelektrische Wirkung zwischen Elektrolyten[2]). — Die zur Untersuchung kommenden Lösungen befanden sich in der inneren bezw. den äufseren Abtheilungen einer Glasröhre, die durch zwei durchlässige Amiantpfropfen in drei Abtheilungen getheilt war. Die durch die Pfropfen gebildeten Berührungsstellen der Flüssig-

---

[1]) Atti del R. Ist. Ven. [7] 3, 1111—1148; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 662. — [2]) Atti del R. Ist. Ven. [7] 4, 477—501; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 662.

keiten wurden von aufsen auf bestimmte Temperaturen gebracht. Zur Ableitung dienten Quecksilberelektroden. Es wurden nun sowohl verschieden concentrirte Lösungen der gleichen Salze als auch Lösungen verschiedener Salze von wechselnder Concentration einander gegenübergestellt. Untersucht wurden Kupfersulfat, Zinksulfat, Bleinitrat, Kaliumnitrat, Natriumchlorid, Ammonnitrat. Die thermoelektrische Kraft wächst in einigen Fällen der Temperaturdifferenz der Contacte proportional, im Allgemeinen aber rascher. Bei der Combination Kupfersulfat-Kaliumnitrat kehrt sich, wenn die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Contactstellen sehr grofs wird, die Stromrichtung um. Bei gleichbleibender Concentration der einen Lösung steigt die elektromotorische Kraft mit zunehmender Verdünnung der anderen Lösung. Bei verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes geht der Strom von der schwächeren Lösung durch die erwärmte Berührungsstelle zur concentrirteren; er ist um so stärker, je gröfser der Unterschied im Gehalte der Lösungen ist. Entsprechend der Theorie erwies sich der thermische Coëfficient der elektromotorischen Kraft eines aus verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Salzes zusammengesetzten Thermoelementes gleich der Summe der thermischen Coëfficienten der Potentialdifferenzen an den einzelnen Berührungsstellen im Elemente. *Wy.*

H. Bagard. Die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten [1]. — Zur Untersuchung kamen Combinationen je zweier durch Diaphragmen von Goldschlägerhaut getrennten Lösungen von Zinksulfat von 5 bis 45 Proc. $ZnSO_4$ bei Temperaturen zwischen 13^0 und 74^0. Die thermoelektromotorische Kraft solcher Combinationen erwies sich bei einer bestimmten Temperatur als um so gröfser, je gröfser die Verschiedenheit der Concentration der Einzelelektrolyten war. Die erhaltenen Curven bestätigen das Gesetz der Spannungsreihe zwischen verschiedenen Concentrationen, was ebenso wie die Gültigkeit dieses Gesetzes zwischen verschiedenen Temperaturen durch directe Versuche bewiesen werden konnte. *Wy.*

G. O. Squier. Elektrochemische Wirkungen der Magnetisirung [2]. — Es wurden kleine Ketten, die aus zwei in verdünnte Säuren als Elektrolyte eintauchenden Eisenelektroden bestehen und sich zwischen den Polen eines Magneten befinden, untersucht. Wenn der letztere erregt wird, so wird die stärker magnetisirte

---

[1]) Compt. rend. **116**, 27—29. — [2]) Lumière électr. **48**, 588—592; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 783.

Elektrode der anderen gegenüber positiv; durch die Bildung von Eisensalzen, welche sich um die stärker magnetisirte Elektrode herumlagern, wird jedoch die Stromrichtung nach kurzer Zeit umgekehrt. Diese Wirkungen sind bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure stärker als bei der von solchen Säuren, die mit Eisen Wasserstoff entwickeln. Durch Gelatiniren der Elektrolytflüssigkeiten werden die Erscheinungen verzögert. *Wy.*

H. Brandenburg. Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers [1]). — Setzt man zu der die Quecksilberelektrode umgebenden Schwefelsäure eines Elementes Zn | SO_4H_2 | Hg geringe Mengen der Lösungen gewisser Salze, z. B. der Kaliumhaloïde, des Kaliumsulfids, des Natriumhyposulfits u. s. w., so tritt eine bedeutende Verminderung der elektromotorischen Kraft des Elementes ein, und zwar ist die Concentration des Zusatzes von Einfluſs auf die Gröſse dieses Spannungsabfalls. Es wurden nun eine Reihe von Substanzen in verschiedener Concentration als Zusätze benutzt und die durch dieselben bewirkten Spannungsveränderungen des obigen Elementes und eines Elementes Hg | Na_2SO_4 | $Na_2SO_4 + HgSO_4$ | Hg durch zahlreiche Messungen nach der Compensationsmethode bestimmt. Alle Substanzen, welche mit Quecksilber Atomcomplexe zu bilden vermögen, können solche Veränderungen hervorrufen. Sie verbinden sich nämlich mit den vorher im Elektrolyten vorhandenen Quecksilberionen; die Concentration und damit auch der osmotische Druck der letzteren wird durch die Bildung des Atomcomplexes geringer; dies hat aber eine Vergröſserung der Spannung des Quecksilbers gegen den Elektrolyten und damit eine Verminderung der gesammten elektromotorischen Kraft des Elementes zur Folge. Gröſsere Verdünnung des Zusatzes bewirkt, daſs der Atomcomplex sich mehr und mehr in seine Componenten spaltet; dadurch wird aber die Concentration der Quecksilberionen erhöht und schlieſslich der Abfall der elektromotorischen Kraft des Elementes vermindert. *Wy.*

W. D. Bancroft. Das chemische Potential der Metalle [2]). — Zunächst bestimmte der Verfasser im Anschluſs an die einschlägige Arbeit von Oberbeck und Edler [3]) die elektromotorischen Kräfte einer Reihe von Metallen in verschiedenen Kaliumsalzlösungen von wechselnder Concentration. Zur Untersuchung kamen die Metalle Mg, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Hg und Pt. Bei den Combinationen aus

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 552—576. — [2]) Daselbst 12, 289—297. — [3]) JB. f. 1891, S. 291.

den sechs ersten dieser Metalle zeigte sich die elektromotorische Kraft weder von der Natur des negativen Ions des Elektrolyten, noch von der Concentration des letzteren irgendwie beeinflufst. Bei den Ketten, bei welchen Hg den einen Pol bildete, übte die Concentration ebenfalls keinen, das negatire Ion dagegen einen stark ausgeprägten Einflufs. Eine Wirkung der Concentration auf die elektromotorische Kraft machte sich aber bei den Combinationen, welche Platin enthielten, bemerkbar, wenn der Elektrolyt aus einer Haloïdsalzlösung bestand, was wahrscheinlich auf der Neigung des Platins zur Bildung von Halogenplatinaten zurückzuführen ist. Die elektromotorische Kraft ist also von der Concentration unabhängig, wenn die Ionen der Elektroden als solche in der Lösung existenzfähig sind; sie ändert sich nicht, wenn die Kette umkehrbar in Bezug auf die Anode wird. *Wy.*

K. Zengelis. Die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und complexer Salze [1]). — Bestehen in einer Kette die Elektroden aus zwei verschiedenen Metallen, von denen jedes in eine Lösung eines seiner Salze als Elektrolyt eintaucht, ist also die Kette eine umkehrbare, so variirt ihre elektromotorische Kraft auch gegenüber gröfseren Aenderungen in der Concentration der Salzlösungen nur sehr wenig. Die elektromotorische Kraft ändert sich jedoch bedeutend stärker, wenn die eine der Lösungen äufserst verdünnt ist, was eintritt, wenn das Salz derselben entweder unlöslich oder vielmehr sehr schwer löslich, oder aber eine complexe Verbindung des betreffenden Metalles ist. Es läfst sich dies dadurch verallgemeinern, dafs die unlöslichen und die complexen Salze wegen der geringen Concentration ihrer Metallionen beträchtliche Abweichungen von dem berechneten Normalwerthe ihrer elektromotorischen Kraft zeigen, und zwar um so gröfsere, je unlöslicher das Salz ist. Die in der complexen Verbindung löslichen Salze zeigen kleinere, die in ihr unlöslichen gröfsere Abweichung, als die complexe Verbindung selbst. Für diesen Satz, der für die Silbersalze gröfstentheils schon bewiesen ist, wurden jetzt durch zahlreiche Messungen unter Benutzung von Elektroden aus Silber, Kupfer, Blei, Nickel und Kobalt weitere Belege erbracht. *Wy.*

Franz Exner. Elektrochemische Untersuchungen (III. Mittheilung) [2]). — Verfasser versucht hier die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Basen und diejenigen zwischen Säuren

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 298—313. — [2]) Monatsh. Chem. **13**, 851—871.

und Basen zu bestimmen und kommt zu dem Resultate, dafs eine innigere Beziehung zwischen thermischen und elektrischen Vorgängen bei der Bildung der Salze nicht zu bestehen scheint. Die Arbeitsmethoden des Verfassers fordern vielfach zu Einwänden heraus, doch ist hier nicht der Ort, darauf einzugehen. *Bs.*

A. Ditte. Studium des Leclanché-Elementes [1]). — Die Betrachtung der einfachsten Form dieses Elementes, nämlich einer aus einer Zinkstange und einem Platinblech in 10proc. Kochsalzlösung gebildeten Kette lehrt, dafs der chemische Vorgang in derselben hauptsächlich aus einer exothermischen Elektrolyse des Kochsalzes besteht. Dabei entstehen Natronhydrat und Chlor, welches letztere das Zink unter Bildung von Zinkchlorid angreift. Die Alkalilösung sucht sich wegen ihres geringeren specifischen Gewichts über die Zinkchloridlösung zu lagern. Der Elektrolyt theilt sich also in zwei horizontale Schichten, von welchen die obere stark alkalisch ist, während die untere neutral bleibt. Wo die Alkalilösung in Berührung mit dem entstehenden Zinkchlorid kommt, besonders also entlang des Zinks, soweit es sich in der oberen Schicht befindet, sowie an der Berührungsfläche beider Schichten, setzt sich das Alkali mit dem Zinksalz zu Zinkoxyd um, welches sich ausscheidet. Ersatz des Platins durch Braunstein, sowie Veränderungen in der Form und Anordnung des Elements beeinflussen wohl die äufseren Erscheinungen, die eigentliche Zerlegung des Elektrolyten ist aber die gleiche wie oben. — Das Element Cadmium-Platin in 10proc. Kochsalzlösung, bei welchem die Zersetzung des Elektrolyten ebenfalls exothermisch bleibt, zeigt ein ähnliches Verhalten. *Wy.*

Derselbe [2]) studirte ferner in Fortsetzung der obigen Arbeit die Vorgänge beim Ersatze des Kochsalzes durch Chlorammon. Auch dieses wird vom Zink unter Wärmeentwickelung zersetzt, und zwar um so rascher, je concentrirter die Lösung ist. Das Ammoniak steigt am Platin empor, während das Zinkchlorid an der Zinkstange herabsinkt. Auch hier verliert also der Elektrolyt seine Homogenität, da er in seinen oberen Schichten alkalisch wird, während er sich unten mit Zink anreichert. Bei der Berührung des Ammoniaks mit dem Zinkchlorid wird aber zunächst kein Zinkoxyd ausgeschieden, da es sich mit dem überschüssigen Chlorammon zu Doppelverbindungen vereinigt; erst wenn der Elektrolyt mit diesen gesättigt ist, beginnt in seinen oberen Schichten, in welchen das Ammoniak vorwiegt und mithin auch

---

[1]) Compt. rend. **116**, 812—815. — [2]) Daselbst, S. 984—986.

die Bildung des Zinkoxyds hauptsächlich erfolgt, die Abscheidung der Doppelverbindungen. *Wy.*

Derselbe[1]) hat schliefslich auch das *Element mit Cadmium- und Ammonsalzen* untersucht, bei welchem ebenfalls eine exothermische Elektrolyse der Ammonsalzlösung unter ähnlichen Erscheinungen wie bei Verwendung von Zink erfolgt. Es wird hierbei die Verbindung $2NH_4Cl.CdO$ gebildet und später ausgeschieden. Ersatz des Platins durch eine mit Braunstein gefüllte poröse Zelle beschleunigt die Reaction. — Die Hauptreaction bei den verschiedenen Formen des Leclanché-Elementes ist also eine exothermische Elektrolyse des Elektrolyten, bei der Alkali und Chlor frei werden; das erstere sammelt sich in den oberen Schichten, während das Chlor das Metall angreift unter Bildung von Chlorid, welches nach unten sinkt. Die hieraus entstehenden horizontalen Schichten setzen dem Stromdurchgang verschiedenen Widerstand entgegen, wodurch die Elektrolyse nicht überall gleich intensiv verläuft und daher das Metall je nach der Höhe verschieden stark angegriffen wird. Endlich findet noch eine Wirkung zwischen dem Alkali und dem Metallchlorid statt, die zur Bildung von Oxyd oder von Doppelverbindungen desselben mit dem Alkalichlorid führt. *Wy.*

G. Carrassino. Verbesserungen in der Herstellung von Platten oder Elektroden für Secundärbatterien[2]). — Bleischwammplatten für Accumulatoren werden nach Carrassino durch elektrolytisches Niederschlagen von schwammigem Blei auf vorher mit 50 Proc. Salpetersäure, Kalilauge und Wasser behandelte Bleirahmen hergestellt. Als Elektrolyt dient dazu eine Lösung von Bleioxyd in 0,3 proc. Kalilauge. *Bs.*

P. Schoop. Herstellung eines gallertartigen Elektrolyts für Accumulatoren[3]). — Zur Herstellung transportabler Accumulatoren wird die Accumulatorensäure mit Wasserglas und fein vertheiltem Asbest in solchem Verhältnifs versetzt, dafs ein fester gallertartiger Elektrolyt entsteht, wodurch das Verschütten von Säure verhindert ist. Die Masse hat etwa den doppelten Widerstand wie die ursprüngliche Säure, was für die meisten Fälle ohne Bedeutung ist. Auch Kurzschlüsse in den Accumulatoren werden durch diese Art der Füllung erschwert. *Bs.*

A. Ditte et R. Metzner. Action exercée par quelques métaux sur des solutions acides de leurs chlorures[4]). — Wenn

[1]) Compt. rend. **116**, 1128—1130. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 698; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 958. — [3]) Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 556. — [4]) Compt. rend. **117**, 691—696.

man in einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, welche von reinem Wasser überschichtet ist, ein Stück Zinnblech taucht, so bilden sich an der Trennungsfläche von Wasser und Lösung rasch Krystalle von Zinn. Dieses Erscheinen ist durch die gebildete Concentrationskette zu erklären. Deshalb kann man auch dieselbe Erscheinung bekommen, wenn man einen Stab aus Zinn und einem anderen Metall, so dafs die Trennungsfläche der Flüssigkeiten zugleich die Trennungsfläche der Metalle ist (z. B. unten Zinn, oben Platin), eintaucht. Doch ist der Strom für die Elektrolyse des Zinnchlorürs ungenügend, wenn man die concentrirte saure Lösung in eine Thonzelle, umspült von verdünnter Lösung, giebt und Platinelektroden anwendet, also die Lösung von Zinn durch Salzsäure ausschliefst. Dasselbe gilt vom Cadmium. *v. Lb.*

R. Behrend. Elektrometrische Analyse [1]). — Aus der Potentialdifferenz zweier Elektroden aus demselben Metalle, die sich in mit einander communicirenden Lösungen befinden, läfst sich, wenn die Concentration der Metallionen in der einen Lösung bekannt ist, ihre Concentration in der andern Lösung quantitativ bestimmen. Es wurden zunächst die Potentialdifferenzen von Quecksilberelektroden in Lösungen verschiedener Quecksilbersalze gegen einander mit Hülfe des Capillarelektrometers gemessen. Bezüglich der Versuchsanordnung und der erhaltenen Daten mufs auf das Original verwiesen werden. Nur sei hier erwähnt, dafs je 1 mg Quecksilberionen bei einer Lösung von

$HgCl$ in $\frac{n}{10}$ KCl in ca. 74 Litern,

$HgBr$ in $\frac{n}{10}$ KBr in ca. 1300 Litern,

HgS in Na_2S in rund 200000 Billionen Litern

enthalten ist. — Man kann nun das Capillarelektrometer vortheilhaft als Indicator beim Titriren benutzen. Wird zu einer der Lösungen einer Combination $Hg \left| \frac{n}{10} HgNO_3 \right| \frac{n}{10} HgNO_3 \left| Hg \right.$ Chlorkalium zugesetzt, so tritt eine Potentialdifferenz auf, welche bei weiterem Zusatz von Chlorkalium mehr und mehr ansteigt, bis sie in dem Augenblick, in welchem der letzte Rest des Mercurosalzes ausgefällt ist, eine plötzliche, sprungweise Steigerung (von der einer sehr verdünnten Nitratlösung auf die der Chlorürlösung in Chlorkalium) erfährt, um von da ab wieder langsam anzusteigen.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 466—491.

Umgekehrt sinkt beim Zusatz von Mercuronitrat zu der Chlorkaliumlösung einer Kette $Hg \left| \frac{n}{10} HgNO_3 \right| \frac{n}{10} KCl \left| Hg\right.$ die anfänglich hohe Potentialdifferenz langsam, um im Augenblick der völligen Ausscheidung des Chlors einen rapiden Abfall zu erleiden, und dann wieder langsam bis nahe auf Null herabzugehen. Aus der plötzlichen Aenderung der Potentialdifferenz läfst sich also mit grofser Schärfe der Punkt der völligen Ausfällung des Quecksilbers bezw. des Chlors bestimmen. Auf gleiche Weise läfst sich der Endpunkt der Reactionen zwischen Silbersalzen und Chlor- sowie Rhodanalkalien und umgekehrt erkennen. Anwesende andere Metalle üben, wenn sie durch Silber nicht reducirt werden und keine unlöslichen Chloride bilden, keinen schädigenden Einflufs. Auch zu einer indirecten Bestimmung der Halogene läfst sich diese Methode benutzen, wenn man zunächst in ammoniakalischer Lösung arbeitet. Auf Zusatz von Silbernitrat kennzeichnet die allmählich sinkende Potentialdifferenz den Augenblick, in dem die zuerst allein erfolgende Ausfällung des Jodids beendet ist, durch einen sprungweisen Abfall von ca. 0,49 Volt auf 0,43 bis 0,40 Volt; darauf säuert man mit Salpetersäure an und fährt mit der Titration unter weiterem Sinken der Potentialdifferenz fort, bis ein zweiter plötzlicher Abfall der letzteren von ca. 0,23 Volt bis ca. 0,15 Volt die völlige Ausfällung des Chlor- und Bromsilbers anzeigt. Aus den beiden erhaltenen Daten und aus einer directen Wägung des gesammten Halogensilbers lassen sich dann die einzelnen Halogene berechnen. Die Methode wird sich auch auf andere Fällungsreactionen ausdehnen lassen. *Wy.*

M. Le Blanc[1]). Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation[2]). — Zunächst zeigte der Verfasser, dafs die Säuren und Basen, welche den maximalen Zersetzungspunkt zeigen, sich auch bei wechselnden Concentrationen gleichmäfsig verhalten. Sodann suchte er die einzelnen Polarisationswerthe der beiden Elektroden kennen zu lernen. Bezüglich der dazu benutzten Versuchsordnung mufs auf das Original verwiesen werden. Die Untersuchungen ergaben, dafs beim Zersetzungspunkt von Lösungen, welche Metall ausscheiden, der Polarisationswerth der Kathode gleich dem elektrolytischen Lösungsdruck des betreffenden Metalles gegenüber dieser Lösung ist, also gleich dem Potentiale, den das reine Metall, in die Lösung gebracht, zeigt. Der Polarisationswerth der Kathode ist unabhängig von dem Metall der Elektrode, wahrscheinlich

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 333—358. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, S. 302.

überhaupt vom Materiale der letzteren. Die Zersetzung ist ein vollkommen reversibler Procefs; der Begriff der Haftintensität bezeichnet die gleiche Gröfse, aber mit umgekehrtem Vorzeichen, welche Nernst elektrolytische Lösungstension genannt hat. Die Gründe dafür, dafs diese Gesetzmäfsigkeiten bisher nicht erkannt wurden, liegen in Störungen und Unregelmäfsigkeiten, welche von den Gasen hervorgerufen werden, die bei der Elektrolyse des Wassers und der Lösungen von Säuren, Basen und solchen Salzen, die kein Metall ausscheiden, frei werden. Die zur Abscheidung der Gase nothwendige elektromotorische Kraft ist von der Natur und Beschaffenheit der Elektrode abhängig; durch geeignete Versuchsanordnung liefs sich nun zeigen, dafs hier die gleichen einfachen Verhältnisse wie bei den Metall ausscheidenden Lösungen vorliegen. Besonders liefs sich direct zeigen, dafs die Zerlegung und Bildung des Wassers mit 1,03 Volt ein umkehrbarer oder nahezu umkehrbarer Vorgang ist. Wenn die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffgaskette gleich der des polarisirenden Stromes ist, so tritt Gleichgewicht ein; wird aber letztere etwas gesteigert, so findet Zersetzung, wird sie etwas vermindert, so findet Bildung von Wasser statt. Hieraus läfst sich folgern, dafs den Atomen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs und wahrscheinlich auch denen der anderen Gase kein von denen der Moleküle verschiedener, gröfserer Energieinhalt zukommt. Die Atome üben nur mit gröfserer Reactionsgeschwindigkeit chemische Wirkungen aus, welche die Moleküle in annäherndem Mafse nur mit Hülfe katalytisch wirkender Stoffe zu Stande bringen. Weiter zeigte er, warum bei der Elektrolyse von Zink-, Cadmium-, Kobalt- und Nickellösungen für gewöhnlich kein Wasserstoff ausgeschieden wird, und dafs unter geeigneten Bedingungen die Ausscheidung von Wasserstoff die des betreffenden Metalls völlig verdrängen kann. *Wy.*

H. E. Armstrong. Ueber die Natur der Depolarisatoren [1]). — Nach Versuchen von Russell und Lapraik löst Salpetersäure das Silber, nach Versuchen von Veley das Kupfer nur auf, wenn Spuren von salpetriger Säure zugegen sind. Die depolarisirende Wirkung der Salpetersäure im galvanischen Elemente wäre demnach wohl so aufzufassen, dafs der frei werdende Wasserstoff die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt, deren Gegenwart die Auflösung des Metalls erleichtert, also im eigentlichen Sinne depolarisirend wirkt, indem das Dioxyd weiterhin zu Stickoxyd

[1]) Chem. News 67, 287—288.

reducirt wird. In ähnlicher Weise soll die depolarisirende Wirkung der Schwefelsäure auf einer vorangehenden Reduction derselben zu schwefliger Säure beruhen, wenngleich das Endergebnifs des Processes sich so darstellt, als hätte die Schwefelsäure das Metall direct aufgelöst. *R.*

H. E. Armstrong. Fortsetzung der Betrachtungen über die Natur der Depolarisatoren [1]. — Bei den edleren Metallen verläuft die Depolarisation durch Salpetersäure so, dafs die vorhandenen Spuren von NO_2 bei Oxydation des durch Auflösung der Metalle entstehenden Wasserstoffs zu NO reducirt werden. Nach dem Schema $NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O$ wird das NO dann wieder oxydirt, so dafs stets eine genügende Menge NO_2 zur Umsetzung mit dem Wasserstoff vorhanden ist. Im Falle eines unedleren Metalles ist die Wasserstoffentwickelung aber so stark, dafs der Vorrath an NO_2 nicht ausreicht. Es wird daher auch das NO angegriffen und weiter reducirt zu NH_2OH und NH_3. Um so leichter mufs dies stattfinden, je verdünnter die Lösung ist, weil dann die Umsetzung $NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O$ durch die Anwesenheit der gröfseren Wassermenge verzögert wird. Bei den halbedlen Metallen, wie z. B. Kupfer, konnte man ein solches Verhalten in der That beobachten. *R.*

H. Freudenberg. Ueber die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen [2]. — Auf Grund der Forschungen von Le Blanc [3], wonach zur elektrolytischen Abscheidung der Ionen je nach deren Natur *verschiedene* Minimalwerthe der elektromotorischen Kraft des elektrolysirenden Stromes erforderlich sind, beweist der Verfasser die Möglichkeit, aus Lösungen, die verschiedene Kationen enthalten, dieselben durch passende Wahl der Strom*spannung* getrennt auszufällen. Wenn zwei Metalle merklich verschiedene Minimalzersetzungsspannungen besitzen, so wird ein Strom, dessen Spannung *kleiner* ist, als die höhere von beiden, aber gröfser als die niedrigere bei beliebig langem Durchgange durch den elektrolytischen Trog wohl das Metall mit der niedrigeren Zersetzungsspannung ausfällen können, nicht aber das andere, und bringt somit eine Trennung dieser Metalle zu Wege. Dies gelingt in der That überall, wo die Minimalzersetzungsspannungen nicht zu kleine Differenzen aufweisen. Da nach der Nernst'schen Theorie die Zersetzungsspannung steigt, wenn die Concentration des Metallions in der

[1]) Chem. News 68, 135—136. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 97—124. — [3]) JB. f. 1891, S. 302.

Lösung kleiner wird, so kann die Ausfällung desselben nie absolut vollständig erfolgen; wie sich jedoch berechnen läfst, ist der nicht reducirte Rückstand bereits bei sehr wenig höherer elektromotorischer Kraft des elektrolysirenden Stromes, als der Minimalspannung des betreffenden Ions entspricht, so verschwindend klein, dafs er chemisch nicht mehr nachweisbar ist. Modificationen in den Zersetzungsspannungsdifferenzen der Metalle sind herbeizuführen, wenn man complexe Salzverbindungen der zu elektrolysirenden Metalle benutzt, in denen das Metall vorwiegend nicht mehr als Kation, sondern als Bestandtheil des Anions auftritt, durch dessen Dissociation es erst in nur sehr geringer Concentration als Kation entsteht. Diese geringere Concentration der Schwermetallionen, z. B. in Kaliumdoppelcyaniden, bedingt ein erhöhtes Minimum ihrer Zersetzungsspannung gegenüber gewöhnlichen Lösungen dieser Metalle, und da diese Erhöhung für die verschiedenen Metalle naturgemäfs verschieden ist, so können Metallpaare, die in kationenreichen Lösungen wenig verschiedene Werthe der Zersetzungsspannung zeigen, in complexeren Salzen gröfsere Unterschiede aufweisen und sich hierin demgemäfs leichter durch Regulirung der Spannung des elektrolysirenden Stromes trennen lassen. Für die Versuche empfiehlt Verfasser Gülcher'sche Thermosäulen, von welchen sich bequem beliebig gespannte Ströme abnehmen lassen. Folgende Trennungen wurden auf diesem Wege erreicht, in saurer Lösung: *Silber* von Wismuth (1,3 V.) und Arsen (1,7 bis 1,8 V.); *Quecksilber* von Kupfer (1,3 V.), Wismuth (1,3 V.), Arsen (1,7 bis 1,8 V.); *Kupfer* und *Wismuth* von Cadmium (2 V.) und Arsen (1,9 V.); in Cyankaliumlösung: *Silber* von Antimon (2,5 V.); *Quecksilber* von Kupfer (2,5 V.) und Cadmium (1,8 bis 1,9 V.); in ammoniakalischer Lösung: *Quecksilber* von Antimon (1,6 bis 1,7 V.) und Arsen (1,8 V.) (Leipzig, Laboratorium von Ostwald). *Ab.*

Leitfähigkeit.

Alexander de Hemptinne. Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase [1]. — Nach einem historischen Ueberblick zeigt Verfasser, dafs selbst eine E.-K. von 100 Volt an einem sehr empfindlichen Capillarelektrometer *keinen erkennbaren Strom* bewirkte, wenn die möglichst nahe an einander gerückten Platinelektroden, unter wechselnden Bedingungen, in die

[1] Zeitschr. physik. Chem. 12, 244—274.

Zone der gegenseitigen chemischen Einwirkung eines Gemisches von *Stickoxyd* und *Sauerstoff*, oder *Chlor-* und *Bromwasserstoff*, oder *Ammoniak* und *Chlorwasserstoff* tauchten. — Schwierige Versuche mit gut leitender Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, Schwefelwasserstoff-, sowie leitender Schwefelkohlenstoffflamme und Einblasen von indifferenten Gasen in diese und die Flamme eines Bunsenbrenners ergaben stets eine *durch letztere Operation verursachte Abnahme der Leitfähigkeit.* Analog Arrhenius kann die Flammentemperatur die Rolle eines elektrolytisch dissociirenden Lösungsmittels (oder der elektrischen Entladung) spielen, d. h. bei genügender Höhe *wirklich freie, elektrisch geladene Atome oder Ionen* erzeugen, während diese bei chemischen, von Molekel zu Molekel gehenden Reactionen in der Sphäre chemischer Affinität verharren. — Für *Knall-*, *Leucht-* und schwächer leitendes *Chlorknallgas* fand sich der Durchgang der Elektricität von dem Werthe der E.-K., Oberfläche der Elektroden und ihren Abstand von einander, sowie von Temperatur und Druck der Explosion abhängig, mit Kohlenoxyd und Sauerstoff wurden gleichfalls orientirende Versuche angestellt. — Leitfähigkeit zeigten ferner, zum Theil erst bei hoher Temperatur, *Chlor-* und *Bromammondampf*, *Chlor-*, *Brom-*, *Jod-* und *Schwefelwasserstoffgas* (dieses unter nicht ganz befriedigenden Versuchsbedingungen), *Luft* (bei rothglühenden Elektroden), *Schwefelsäuredampf.* Keine Leitfähigkeit war erkennbar bei *Ammoniak-*, *Schwefeldioxyd-*, *Stickstoffperoxydgas*, sowie *Jod-*, *Schwefel-* und *Amylenbromiddampf.* Versuche mit Phosphorpentachlorid mifslangen. Elektrische Erscheinungen an den Elektroden traten bei Luft, Schwefelsäure- und Joddampf auf. Verfasser schliefst (unter Vergleich seiner Resultate mit denen von Thompson und Arrhenius), dafs der Dissociation nicht immer Leitvermögen entspricht, wohl aber das Umgekehrte zutrifft. Hohe Temperatur der Elektroden ist eine Vorbedingung für Leitfähigkeit, genügt aber allein nicht (bei rasch durchströmendem Gas), ebenso wenig wie die Gegenwart von Ionen. Unter anderem wirkt noch die Wärme durch die erwähnte Begünstigung wirklich freier Ionen. *Sch.*

G. Vincentini[1]) berichtete über den *Einflufs von Gasen auf den elektrischen Widerstand von Contacten.* Wenn frisch gereinigte Leiter in directe Berührung mit einander gebracht werden, so ist der Widerstand zwischen den Berührungsstellen

[1]) Estr. d. Atti d. Instituto veneto d. sc. lett. ed. arti [7], 4; Ref.: Zeitschr. physik. Chem. 12, 396.

entweder Null oder doch so gering, dafs er vernachlässigt werden kann. Bleiben sie jedoch vor dem Zusammenbringen einige Zeit an der Luft oder in einem anderen Gase liegen, so erweist sich der Widerstand als ziemlich bedeutend. Durch Evacuiren der die Leiter umgebenden Atmosphäre läfst er sich dann aber wieder zum Verschwinden bringen, vorausgesetzt, dafs das Gas, in welchem die Leiter verweilt hatten, kein oxydirendes gewesen war. *Wy.*

K. R. Koch. Notiz über eine einfache Methode, um dielektrische Flüssigkeiten auf ihr Leitungsvermögen zu untersuchen [1]. — Mittelst eines sehr empfindlichen Capillarelektrometers in Dewar'scher Form zeigten alle untersuchten, in einem Stromkreis befindlichen dielektrischen Flüssigkeiten Polarisation (im Sinne einer durch sie wachsenden kathodischen Oberflächenspannung) und damit Leitvermögen elektrolytischer Natur, dafs aber, z. B. bei Benzol, auf Verunreinigungen, etwa Feuchtigkeit, beruhen konnte, da die Erscheinung mit der Zeit abnahm. In der That trat bei chemisch reinstem Benzol keine Polarisation mehr auf (es dürfte demnach ein vollkommner Isolator sein), als das sorgfältig gereinigte Quecksilber des Elektrometers circa 120° heifs in den ebenfalls heifsen Apparat gefüllt wurde. Dem Verfasser scheinen daher Bestimmungsmethoden von Dielektricitätsconstanten, welche durch etwaige Leitfähigkeit der Versuchssubstanz beeinflufst sind, zu ungenauen Resultaten zu führen, und zwar auf Grund der Schwierigkeit bei relativ grofsen Massen und Flächen Verunreinigungen und Feuchtwerden zu verhindern. *Sch.*

W. Ostwald. Ueber die Leitung der Elektricität durch Metalle [2]. — Verfasser denkt sich ein System von Plattenpaaren aus an sich widerstandslosem Material, das aus abwechselnden Platten von zwei verschiedenen Stoffen besteht, zwischen denen die Potentialunterschiede $+\pi$ und $-\pi$ vorhanden sind. Es wird die Berechtigung dargethan, π und damit die Peltier'sche Wärme w als proportional der absoluten Temperatur ansehen zu dürfen. Beim absoluten Nullpunkt besitzt obiges System keinen Widerstand. Bei irgend einer Temperatur T aber wird ein hindurchgesandter elektrischer Strom vom Betrag i die Temperaturen $T - \varDelta$ und $T + \varDelta$ an den Berührungsstellen der Platten ausbilden, die nach einiger Zeit stationär sein werden. Man hat dann $w_1 = ik\,(T + \varDelta)$, wo k gleich dem Proportionalitätscoëfficient zwischen π und der absoluten Temperatur und

---

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 50, 482—484. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 515—520.

$- w_2 = ik (T - \Delta)$. Demnach ist $w = w_1 - w_2 = 2 ik\Delta$, d. h. diese Wärmeentwicklung und ein entsprechender Verlust an elektrischer Energie oder Widerstand in gewöhnlichem Sinne finden statt. Verfasser zeigt nun, wie dieser Widerstand sich wie derjenige eines Leiters erster Ordnung verhält und überhaupt die für denselben bekannten Gesetze (Ohm, Joule z. B.) und Beziehungen sich auch im Verhalten des genannten Systems vorhersehen lassen. Die Platten desselben können schliefslich im Sinne der Molekulartheorie durch Molekeln ersetzt werden, welche gegen den Raum, in welchem sie sich befinden, mittelst elektrischer Doppelschichten abgegrenzt sind, die wie das Medium zwischen denselben und die Molekeln als in irgend einer Art „leitend" anzunehmen wären. — In einem Nachtrag wird L. Lorenz als der Erste genannt, der die oben besprochenen Ansichten noch eingehender entwickelt hat. *Sch.*

Ch. Ed. Guillaume[1]) zeigte, dafs seine für die Aenderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur aufgesttllte Formel:

$$\varrho_1 = \varrho_0 (1 - 0{,}0008881\ T + 0{,}00000101\ T^2),$$

mit dem von Kreichgauer und Jäger[2]) erhaltenen Resultate so gut übereinstimmt, dafs die nach beiden Formeln berechneten Werthe zwischen 0 und 25° höchstens um 0,00003 differiren. Eine vollständigere Ausgleichung der Fehler ergiebt für den Coëfficienten von T den Werth 0,0008884. *Wy.*

G. Vincentini und C. Cattaneo[3]) stellten Untersuchungen an: 1. Ueber den elektrischen Widerstand von Blei- und Cadmiumamalgam; 2. über den elektrischen Widerstand einiger Legirungen und eine indirecte Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes eines geschmolzenen Metalls, und 3. über die Messung des elektrischen Widerstandes von geschmolzenem Zink und Antimon mit Hülfe einiger ihrer Legirungen. Aus dem Widerstande concentrirter Legirungen oder Amalgame läfst sich der specifische elektrische Widerstand eines flüssigen, geschmolzenen Metalls bei seiner Schmelztemperatur durch Extrapolation annähernd berechnen, da der Widerstand von Legirungen sich mit steigendem Gehalt an einem der beiden Metalle dem Widerstande dieses Metalls in reinem Zustande immer mehr nähert. Auch läfst sich der Widerstand für die Schmelztemperaturen des reinen Metalls extrapoliren. *Wy.*

---

[1]) Compt. rend. **116**, 51—54. — [2]) JB. f. 1892. — [3]) Estr. di Atti d. R. Acc. d. Fisiocritici [6], 4; Ref.: Zeitschr. physik. Chem. **12**, 396.

W. C. Dampier Whetham. Ionengeschwindigkeiten[1]. — Die Beweglichkeit der Ionen mit dem elektrischen Strom kann aufser der indirecten Methode der Leitfähigkeitsbestimmung mit Hülfe directer messender Beobachtung ihres Fortschreitens bei bekanntem Potentialgefälle ausgeführt werden, was Verfasser mit einem einfachen Apparat zeigt. Die Methode ist auf solche Ionen beschränkt, deren *Färbung* ihr Vorhandensein und Fortschreiten zu beobachten erlaubt. Dies geschieht an der *Grenzfläche* eines *gefärbten* und eines *farblosen* Elektrolyten, die ein Ion gemeinsam haben. Die specifisch schwerere Lösung beider wird in einem Rohr unter die leichtere geschichtet und die beiden Elektroden oben und unten in den verschiedenen Elektrolyten angebracht. Das durch einen Strom erzeugte Potentialgefälle E berechnet sich aus den specifischen Widerständen r der Elektrolyten, die bei gleichem Aequivalentgehalt gleich grofs sein müssen, um keine Unstetigkeit des Potentials an der Grenzfläche zu verursachen, aus dem Querschnitt A des Verbindungsrohres, und der zu messenden Stromstärke γ zu $E = \gamma \frac{r}{A}$. Ist die hierdurch erzeugte Geschwindigkeit der Farbgrenze gleich v, so ist die *specifische* Ionengeschwindigkeit (die durch das Potentialgefälle 1 statt E Volt per Centimeter erzeugt wird) $v_1 = v \frac{A}{\gamma r}$. Messungen wurden angestellt mit den Elektrolytenpaaren $CuCl_2$ — NH_4Cl $KMnO_4$—KCl; $K_2Cr_2O_7$—K_2CO_3. Sie ergaben:

v_1	beobachtet	aus der Leitfähigkeit nach Kohlrausch berechnet
Cu	0,00026 0,000309	0,00031
Cl.	0,00057 0,00059	0,00053
Cr_2O_7 . . .	0,00048 0,00047 0,00046	0,000473

Die Prüfung des Kohlrausch'schen Gesetzes an *alkoholischen* Lösungen wurde in der Weise ausgeführt, dafs aus den beob-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 220—226.

achteten einzelnen Ionengeschwindigkeiten eines Salzes dessen Leitfähigkeit berechnet und andererseits direct bestimmt wurde. Aus der Grenze zwischen Kobaltchlorid (blau) und -nitrat (roth) ergab sich die Geschwindigkeit des *Chlors* und des NO_3, aus Kobalt- und Calciumchlorid die des *Kobalts*. Die Resultate sind:

Salz	Anion beob.	Kation beob.	Summe beob.	Summe aus Leitfähigkeit ber.
Kobaltchlorid	0,000026	0,000022	0,000048	0,000060
Kobaltnitrat	0,000035	0,000044	0,000079	0,000079

Störungen beim Kobaltchlorid werden für die mangelhafte Uebereinstimmung verantwortlich gemacht (Cambridge). *Ab.*

F. Kohlrausch veröffentlichte eine gröfsere Abhandlung über die Geschwindigkeit elektrischer Ionen [1]). — Nach Vorausschickung einer übersichtlichen Zusammenstellung der Hittorf'schen Zahlen besprach er zunächst die aus den Ueberführungszahlen und den Leitfähigkeiten abgeleiteten Wanderungsgeschwindigkeiten einwerthiger Ionen und wandte sich dann zu den Gesetzmäfsigkeiten, welche bei den Alkalichloriden herrschen. Für Concentrationen unter 0,5 Grammäquivalenten im Liter ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors in Verbindung mit den Alkalimetallen nahezu gleich grofs. Die Beweglichkeiten der drei Alkalimetalle unterscheiden sich für Concentrationen bis zu 0,1 Grammäquivalent in zwei Paaren von verdünnten Lösungen gleichen Gehaltes um eine nahezu constante Differenz. Die früher von ihm aufgestellte Formel für die molekulare Leitfähigkeit $\lambda = A - B \, . \, m^{1/3}$, worin m den Aequivalentgehalt bezeichnet, läfst sich bei diesen Chloriden auch auf die einzelnen Ionen anwenden. Der Hindernifsfactor B hat für die drei Metalle den gleichen Werth; A bedeutet den Grenzwerth der Beweglichkeit (bei 18°). Der letztere ergiebt sich für Cl zu 629, für K zu 604, für Na zu 418, für Li zu 332. Bezüglich der Nitrate, sowie der Silbersalze scheinen ähnliche Verhältnisse zu bestehen. — Nach einem Hinweise auf den parallelen Gang des molekularen Leitvermögens einwerthiger Salze berechnete er ferner die absoluten Geschwindigkeiten einiger Ionen. Um dieselben für das Potentialgefälle 1 Volt/cm bei 18° zu erhalten, müssen die auf Queck-

[1]) Ann. Phys. 50, 385—408.

silber bezogenen Wanderungsgeschwindigkeiten mit dem Factor 1,102 . 10^{-6} cm/sec multiplicirt werden. Sie sind dann für K = 0,000660, für Na = 0,000450, für Li = 0,000360, für Ag = 0,000570, für Cl = 0,000690 u. s. w. Bei wachsender Concentration nehmen sie fast alle ab. — Den Schlufs bildet eine Neuberechnung der Werthe für die elektrolytische Reibung einiger Ionen in mechanischem Mafse. Auf jedes Gramm wird, wenn das Ion sich bei 18° mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec in verdünnter Lösung fortbewegt, die Kraft 984000 · $\frac{1}{A \,.\, U}$ kg Gewicht ausgeübt, wobei A das Aequivalentgewicht und U die absolute Geschwindigkeit für das Gefälle Volt/sec für unendliche Verdünnung bedeuten. *Wy.*

R. J. Holland. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen [1]). — Während die Leitfähigkeit der Chlornatriumlösungen mit steigender Temperatur in regelmäfsig beschleunigter Weise zunimmt, findet bei Kupferchloridlösungen dies Ansteigen nur bis zu 60° C. hinauf statt. In höheren Temperaturen geht das Leitvermögen rasch zurück. Diese zuerst von E. Wiedemann (Rep. Br. Assoc. 1887, S. 243) mitgetheilte Beobachtung wurde von Trötsch (Ann. Phys. **41**, 259) bestätigt, von Isaackson (Zeitschr. physik. Chem. 8, 145) jedoch nicht wiedergefunden. R. J. Holland nahm die Frage wieder auf und konnte bestätigen, dafs das Leitvermögen der Kupferchloridlösungen in höheren Temperaturen abnimmt und zwar um so mehr, je gröfser die Leitfähigkeit selbst ist. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt in der Regel bei 40° C. Den Grund dieses eigenthümlichen Verhaltens scheint man in der Umwandlung des wasserhaltigen Kupferchlorids in ein wasserärmeres Hydrat suchen zu müssen, wenigstens spricht der bei höheren Temperaturen eintretende Farbwechsel der Lösungen sehr für diese Annahme. Nicht abzuweisen ist freilich auch die Möglichkeit, dafs ähnliche Dissociationsverhältnisse hier vorliegen, wie die von Arrhenius bei der Phosphorsäure festgestellten. *R.*

F. P. Ebersbach. Ueber die Affinitätsgröfsen aromatischer Amidosulfonsäuren [2]). — Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Affinitätsgröfsen einiger substituirter Anilinsulfonsäuren, sowie der Sulfonsäuren der isomeren Toluidine und Naphtylamine untersucht. *R.*

---

[1]) Ann. Phys. 50, 349—360. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 608—632.

Gaetano Magnanini. Weitere Untersuchungen über den Einfluſs der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen organischer Säuren[1]. — In Fortsetzung früherer Untersuchungen ergab sich: 1. *Borsäurezusatz zu wässerigen Lösungen organischer Säuren ohne Hydroxylgruppe bewirkt keine Leitfähigkeitsvermehrung.* 2. *Eine solche wird aber bei Oxysäuren mit wenigstens einem Alkoholhydroxyl in α-Stellung zum Carboxyl (bei aromatischen Säuren wenigstens einem Phenolhydroxyl in o-Stellung zum Carboxyl) vermittelst Borsäurezusatz nach 1. bewirkt.* Fehlen die Bedingungen sub 2., so tritt im Allgemeinen entweder keine Leitfähigkeitserhöhung ein, *oder aber eine, im Vergleich zu 2. sehr geringe, bei aromatischen Säuren mit vielen Hydroxylgruppen, wovon wenigstens zwei zu einander (jedoch keine zum Carboxyl) in o-Stellung befindlich.* Diese mit zahlreichen Beispielen belegten Sätze dürften in gewissen Fällen die Anwendung der Borsäuremethode zu Constitutionsbestimmungen gestatten. *Sch.*

Alfred J. Wakeman. Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungsmittel[2]. — Verfasser stellt sich die Aufgabe, einige Elektrolyte auf ihre Leitfähigkeit und Dissociationsverhältnisse in wässerigen Alkohollösungen von 10, 20, 30, 40 und 50 Volumproc. Alkoholgehalt zu untersuchen. *Essigsäure*, *Cyanessigsäure*, *Trichloressigsäure*, *Glykolsäure* und *o-Nitrobenzoësäure* wurden dieser Untersuchung unterzogen. Um aus den beobachteten Leitfähigkeiten einen Schluſs auf die Dissociationsverhältnisse ziehen zu können, muſsten zunächst die molekularen Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung und hiermit die Wanderungsgeschwindigkeiten der betr. Ionen in diesen Lösungsmitteln festgestellt werden. Mit Hülfe der nach Lenz von Concentration und Alkoholgehalt unabhängigen Ueberführungszahl des Jodions (51) und Kaliumions (49) in Jodkaliumlösung läſst sich der Werth der Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions in Molekularleitfähigkeitseinheiten leicht ermitteln, wenn man die Leitfähigkeit des KJ in den verschiedenen wässerigen Alkohollösungen für unendliche Verdünnung experimentell bestimmt. Die Messungen wurden nach der Kohlrausch'schen Methode ausgeführt und ergaben (μ_∞ = molekulare Leitfähigkeit bei einem Gehalt von 1 Mol. pro 1024 Liter):

---

[1]) Atti dell' Acad. Gioenia di Sc. Nat. in Catania Vol. V, Serie 4a; Ref.: Zeitschr. physik. Chem. **11**, 281; Gazz. chim. ital. **23**, I, 197—251. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 49—74.

in procentigem Alkohol	μ_∞			
	KJ	KCl	NaCl	HCl
50	48,8	48,6	44,8	126,5
40	56,4	56,0	50,3	157,5
30	66,0	66,0	58,2	190,0
20	80,3	80,0	69,8	238,0
10	101,4	101,0	88,0	294,0
0 (= H_2O)	—	141,4	119,9	394,0

und hieraus, mit Hülfe von $^{49}/_{100}\,\mu_\infty$ KJ = Wanderungsgeschwindigkeit von K, folgende:

in procentigem Alkohol	Wanderungsgeschwindigkeiten von			
	H	K	Na	Cl
50	101,8	23,9	20,1	24,7
40	128,1	27,6	21,9	28,4
30	156,4	32,4	24,6	33,6
20	197,3	39,3	29,1	40,7
10	242,7	49,7	36,7	51,3
0 (= H_2O)	320,5	67,9	45,5	73,5

Bezeichnet Δ die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten in reinem Wasser und wässerigem Alkohol vom Procentgehalt p, so ist $\frac{\Delta}{p(100-p)}$ annähernd constant und hat

für	H	K	Na	Cl
den Mittelwerth	0,082	0,018	0,010	0,020

Es wurden nun die Leitfähigkeiten in $^1/_{1024}$-normaler (als so gut wie vollständig dissociirt anzusehender) Lösung für die Na-Salze der zu untersuchenden Säure bestimmt und durch Addition der Wanderungsgeschwindigkeiten H — Na zu den so gefundenen Molekularleitfähigkeiten für unendliche Verdünnung die entsprechenden Werthe (μ_∞) der freien Säuren berechnet:

in procentigem Alkohol	Essig-säure	Cyan-essig-säure	Glykol-säure	Mono-brom-essig-säure	Trichlor-essig-säure	o-Nitro-benzoë-säure
50	120	120	120	120	115	117
40	148	—	148	148	140	—
30	178	178	178	178	—	—
20	216	—	216	216	—	—
10	270	—	270	270	—	—
0 (= H_2O)	364	362	363	362	358	355

Die aus der Leitfähigkeit dieser Säuren bei verschiedenen Concentrationen berechneten Dissociationsgrade ergaben, daſs mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels die Dissociation des Elektrolyten immer mehr gegenüber der rein wässerigen Lösung verringert wird. Z. B. ist bei den schwächeren der untersuchten Säuren der Dissociationsgrad in 50 proc. Alkohol ca. $^1/_3$ desjenigen in reinem Wasser. Je stärker die Säure, um so geringer ist der Einfluſs des Alkohols, z. B. ist Trichloressigsäure bei $^1/_{32}$-normal in reinem Wasser zu etwa 90 Proc., in 50 proc. Alkohol noch über 75 Proc. dissociirt. In Bezug auf das Dissociationsgesetz ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat, daſs der Dissociationscoëfficient $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$ (m = Dissociationsgrad, v = Verdünnung) in alkohol-wässeriger Lösung nicht wie in rein wässeriger constant ist; sein Werth nimmt mit wachsender Verdünnung ständig ab. Die Erklärung, daſs dies aus fehlerhaften Bestimmungen von μ_∞ herrühre, läſst sich damit zurückweisen, daſs dann der Gang der k-Werthe umgekehrt sein müſste. Zusätze von Aceton statt Alkohol zu wässerigen Lösungen bringen ganz naloge Abweichungen hervor. *Vergleichende* Bestimmungen einerseits der *Leitfähigkeit*, andererseits der ***invertirenden Kraft*** der untersuchten Säuren in reinem Wasser und Wasseralkohol ergaben ebenfalls keine Parallelität wie bei wässerigen Lösungen. $^1/_{6,6}$-normale *Cyanessigsäure* in reinem Wasser leitet 8,4 mal so gut, invertirt aber nur 5,5 mal so schnell, wie in 51,2 proc. Alkohol, $^1/_{16}$-normale *Salzsäure* invertirt 1,5 mal so schnell, leitet 3,4 mal so gut in reinem Wasser als in 51,2 proc. Alkohol. Im Dissociationsgrad sind die wässerige und alkoholisch-wässerige Salzsäure als gleich anzusehen, so daſs auch zwischen Dissociationsgrad und invertirender Kraft nicht wie bei wässerigen

Lösungen Proportionalität besteht. (Leipzig, Laboratorium von Prof. Ostwald.) *Ab.*

Richard J. Holland. Ueber die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung bei Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters [1]). — Es wurden wesentlich Lösungen der Nitrate von Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium und von Chlornatrium in möglichst reinem Methylalkohol bei Zusatz von Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl untersucht. Letztere Zusätze erniedrigen in der angegebenen Reihenfolge (Terpentinöl am meisten) das elektrische Leitvermögen oben genannter Solutionen. Die Erniedrigung hängt ferner von deren Verdünnung ab und liefs sich nach Prüfung verschiedener Formeln durch eine von Arrhenius gegebene (bis zu 20 Proc. Zusatz) sehr genau darstellen. Die mit wachsender Verdünnung zunehmenden Temperaturcoëfficienten der methylalkoholischen Lösungen sind nur ungefähr halb so grofs wie die der wässerigen und werden durch den Zus' tz nur in sehr geringem Grade beeinflufst. Zur inneren Reibung liefsen sich keine Beziehungen erkennen. — Aufserdem finden sich noch Einzelheiten über die auffällige (in Beziehung zur Alkoholat- bezw. Hydratbildung zu stehen scheinende) Wirkung des Wasserzusatzes auf das Leitvermögen methylalkoholischer Lösungen. Letzteres wird in derselben Reihenfolge, aber schwächer als das von wässerigen Lösungen durch Aceton, Methylalkohol, Aether, Aethylalkohol beeinflufst. Ferneres über Glycerin und Styrolzusatz, über Einwirkung von $CuCl_2$ in Methylalkohol auf Platinmohr ist in der Originalabhandlung nachzulesen. *Sch.*

W. Saposhnikoff untersuchte die Leitfähigkeit der wasserfreien Ameisensäure [2]), die nach den Angaben von Hartwig [3]) einen gröfseren Werth haben sollte, als alle anderen bekannten unvermischten Flüssigkeiten. Durch wasserentziehende Mittel gelang es zunächst, den Schmelzpunkt bis auf $+ 8,39^0$ zu bringen; die letzten Spuren der Feuchtigkeit zu entfernen war aber nicht möglich. Die Leitfähigkeit nahm mit dem Wassergehalt ab bis zu 16 mal geringerem Betrage ($0,4 \times 10^{-8}$) als der von Hartwig gefundene Werth. *St.*

D. Konowaloff. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen [4]). — Bei 21^0 wurden wasserfreie Lösungen von Essigsäure der Reihe nach mit Anilin, oder Toluidin, oder Methyl-

---

[1]) Ann. Phys. [N. F.] **50**, 261—292. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, I. 626—631. — [3]) Ann. Phys. **33**, 58—80. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **24**, I. 440—450; Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 505—506.

bezw. Dimethylanilin, in verschiedenem Verhältnifs gemischt, auf das Leitvermögen hin untersucht. Ebenso Propion- oder Buttersäure mit Anilin. Werden der Procentgehalt an Amin als Abscisse, die Leitfähigkeit als Ordinate genommen, so erhält man ähnlich verlaufende Curven für die zu Essigsäure gesetzten Basen, insofern ein Maximum stattfindet bei Ueberschufs an Essigsäure (mehr nach rechts verschoben und weit geringer bei Anilin mit Propion- resp. Buttersäure). Molekulare Leitfähigkeit im Maximum: Essigsäure oder Propion-, oder Buttersäure, mit Anilin = 18,50 bezw. 3,36 und 0,61, welche Zahlen eine geometrische Reihe bilden. Bei zunehmendem Gehalt an Amin (besonders Ueberschufs) fallen die Curven rasch ab, wofür der Verfasser eine Erklärung giebt, indem er dissociirende, saure Salze als Ursache annimmt. Die Curven für Essigsäure mit Anilin oder Toluidin zeigen bei weiterem, gleichen Charakter aufser dem Maximum noch zwei Kniee, für ersteren Fall besonders charakteristisch bei der Zusammensetzung der Lösung: $3\,C_2H_4O_2 + C_6H_5NH_2$ und $3\,C_2H_4O_2 + 2\,C_6H_5NH_2$. ($6\,C_2H_4O_2 + C_6H_5NH_2$ = Maximum). Die Curven für Essigsäure mit Methyl- oder Dimethylanilin verlaufen gleichmäfsig ohne scharf charakterisirte Absätze. Zu der mit ausführlichen Tabellen versehenen Abhandlung wird eine Fortsetzung erscheinen. *Sch.*

D. Konowaloff ergänzte seine früheren Untersuchungen über Leitfähigkeiten der Lösungen [1]) von Säuren in Aminen durch das Studium verdünnter Lösungen der Amine in Essigsäure. Er findet auch hier, dafs kleine Zusätze des gelösten Stoffes die sehr geringe Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels nur wenig ändern. Die specifische Leitfähigkeit des Amins wächst erst bei mittleren Concentrationen schneller und nimmt dann bis zum völligen Verschwinden ab, wo es im Ueberschufs aber noch in endlichem Verhältnifs zur Essigsäure vorhanden ist. Die entsprechende Curve ist unsymmetrisch und ihr Maximum nach der Seite derjenigen Concentrationen verschoben, wo die Flüssigkeit mit niedrigerem Molekulargewicht vorwaltet. Sie verläuft in ihrem Beginn — bei geringer Menge des Gelösten also — convex zur Abscissenaxe, während die Curven der Elektrolyte in wässeriger Lösung, entsprechend dem Verdünnungsgesetze, die concave Seite der Concentrationsaxe zukehren. Auch die Gefrierpunkte zeigen ein von den wässerigen Lösungen abweichendes Verhalten, indem

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, I, 192—201; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 944.

die Depressionen für verdünnte Lösungen normal, für concentrirte aber gröfser sind. *St.*

D. Konowaloff. Ueber die Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden [1]). — Zu dem bereits Referirten [2]) findet sich Folgendes hinzugefügt: Die Lösungen von Aminen und Fettsäuren leiten etwa wie die wässerigen Lösungen der letzteren; Zusatz von etwa $^1/_{10}$ Proc. Wasser bewirkt bei genügendem Säureüberschufs keine merkliche Leitfähigkeitsänderung, wohl aber die Zeit (mit Nachweis von Acetanilidbildung verknüpft). Sowohl bei grofsem Amin- wie Säureüberschufs (noch nicht bei unendlicher Verdünnung) wird das Leitvermögen verschwindend klein. Die demselben entsprechenden Curven [3]) wenden bei abnehmendem Säuregehalt durchgehends der Abscissenaxe die convexe Seite zu (rascherer Zerfall gelöster „saurer Salze", als der Verdünnung entspricht?). Die *Gefrierpunktserniedrigung* gab in verdünnter Lösung (Anilin in Essigsäure) nahe normale, in concentrirter schliefslich übernormale, molekulare Erniedrigung. Mit Amingehalt als Abscisse und *Wärmetönung* bei Bildung der besprochenen Lösungen als Ordinate erhält man Curven, von welchen die Maxima einer Zusammensetzung der Lösung von 1 Mol. Amin auf 2 bis 6 Mol. Säure entsprechen. Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmetönung ab und die Maxima entsprechen Lösungen mit mehr Molekülen Säure auf 1 Mol. Amin (nähern sich der Flüssigkeit mit geringerem Molekulargewicht und Volum). Anilin und Buttersäure geben die kleinste Wärmetönung (etwas kleiner als 50 Vol. Aether und 50 Vol. Chloroform gemischt). — Die *specifische Wärme* der besprochenen Lösungen ergab Curven, deren Maxima mit denen der Wärmetönung übereinstimmende Lage zeigten und deren Gestalt sich ähnlich mit steigender Temperatur änderte. Die *Verdünnungswärme* war bei Verdünnung der Lösungen mit Säuren stets positiv, bei Verdünnung mit Aminen ebenfalls, aber nur bis zu einer gewissen Grenze, jenseits welcher eine Wärmeabsorption eintrat. Dimethylanilin und Essigsäure zeigten bemerkenswerthes Verhalten. — Verfasser schliefst: Elektrisches Leitvermögen läfst sich nicht beobachten, wo deutliche Anzeichen chemischer Verbindung (Affinität) zwischen dem gelösten Stoffe und dem Ueberschufs des Lösungsmittels fehlen. Der eigenthümliche Zustand der sich im entgegengesetzten Falle bildenden instabilen Verbindungen begünstigt den chemischen Umtausch, welcher die elektrolytische Leitung ermöglicht. *Sch.*

---

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 49, 733—760. — [2]) Siehe vorst. Ref. — [3]) l. c.

A. Bartoli. Erklärung der Anomalien in der elektrischen Leitfähigkeit des Cetylalkohols [1]). — Der Verfasser erklärt einen früher beobachteten, plötzlichen Anstieg des Leitvermögens vom Cetylalkohol beim Erstarrungspunkt 48,5° desselben (welches Leitvermögen alsdann wieder sinkt, um bei 0° völlig zu verschwinden). Die Erklärung beruht darauf, dafs bei 48,5° nur eine theilweise Erstarrung stattfindet, indem der fest gewordene Theil isolirt, die leitend gebliebene Flüssigkeit erst bei 21° erstarrt und ihre Leitfähigkeit bis auf einen verschwindend kleinen Rest verliert. Die gewöhnlichen chemischen Methoden gestatten nicht die Trennung der beiden Bestandtheile. *Sch.*

C. Cattaneo fand den Temperaturcoëfficienten der elektrischen Leitfähigkeit gewisser ätherischer Lösungen [2]) negativ. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit ätherischer Lösungen von Cadmiumjodid, Ferrochlorid, Salicylsäure, Amylnitrat und Mercurichlorid, sowie von Ferrichlorid und von Chlorwasserstoff nach der Kohlrausch'schen Methode bei Temperaturen zwischen 0° und 25° bestimmt. Sie nimmt bei sämmtlichen untersuchten Lösungen mit steigender Temperatur ab. Das Gleiche scheint auch für Lösungen von Stannojodid, Mercurijodid, Aluminiumchlorid und Chloralhydrat zu gelten. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt in allen Fällen mit zunehmender Verdünnung ab. *Wy.*

C. Cattaneo bestimmte ferner die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Glycerin [3]) zwischen 0 und 24°. Zur Untersuchung kamen Ammonchlorid, Natriumchlorid, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Baryumchlorid, Kaliumjodid und Kaliumbromid. Die Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen in Glycerin ist im Allgemeinen kleiner als die von wässerigen und alkoholischen, aber gröfser als die von ätherischen Lösungen. Sie wächst ebenso wie die von wässerigen und alkoholischen Lösungen nicht proportional mit der Concentration, sondern etwas langsamer, während sie umgekehrt bei ätherischen Lösungen rascher zunimmt. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit der Lösungen in Glycerin bedeutend zu. Die molekulare Leitfähigkeit wächst in Glycerinlösungen mit zunehmender Verdünnung nur bei den Chloriden. *Wy.*

---

[1]) Boll. mensile dell. Acc. Gioenia di Scienze Nat. Catania 1892, Sep.-Abdr. Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 1085. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **2**, I, 295—298. — [3]) Daselbst [5] **2**, II, 112—119.

Elektrolyse.

W. Borchers. Eine neue Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien und Hörsäle [1]). — Für die vielseitigen Bedürfnisse elektrometallurgischer Demonstrationen und Versuche beschreibt Verfasser eine Dynamomaschine, welche sowohl zwei Anker- wie zwei Feldmagnetwicklungen besitzt und mit Schaltvorrichtungen versehen ist, die gestatten, die Glieder jedes Paares sowohl neben- als hintereinander zu schalten, wie auch einzeln zu gebrauchen. So gab die Maschine bei verschiedenen Schaltungen:

I.	4 bis 6 Volt	120 Amp.,
II.	10 „ 15 „	60 „
III.	25 „ 30 „	30 „
IV.	50 „ 60 „	15 „

Bs.

C. Höpfner. Ferrosiliciumanoden [2]). D. R.-P. Nr. 68748. — Ferrosilicium, das in beliebige Formen gegossen werden kann, gut leitet und gegenüber chemischen Lösungsmitteln grofse Dauerhaftigkeit besitzt, soll als Ersatz für Kohlen- oder Platinanoden dienen können. *Bs.*

H. Nifsenson und C. Rüst berichteten über die Einrichtungen des elektrolytischen Laboratoriums der Actiengesellschaft zu Stolberg-Westfalen [3]). *Wt.*

A. Rieckmann. Diaphragma für elektrolytische Zellen [4]). D. R.-P. Nr. 71378. — Als Diaphragmenmasse dient mit Bichromat behandelter Leim, der in Asbest oder eine ähnliche Fasermasse als Träger eingebettet ist. *Bs.*

Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall, Actiengesellschaft. Verfahren und Apparat zur Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen [5]). D. R.-P. Nr. 64671. — Geeignete Membranen, wie Asbestgewebe, Pergament u. dergl., werden als Scheidewand zwischen zwei Lösungen gebracht, bei deren Vermischung in der Membran ein Hydroxyd gefällt werden mufs, z. B. Calcium- oder Magnesiumoxychlorid einerseits, Aetzalkali andererseits. Nun wird ein Strom derart durchgeschickt, dafs Metall und Hydroxyl durch die Elektrolyse einander entgegengeführt werden und dadurch die Bildung des Diaphragmas beschleunigt. *Bs.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 434—435. — [2]) Daselbst, S. 291. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 424. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 652. — [5]) Ber. **26**, 60.

E. A. Le Sueur. Albuminscheidewand für elektrolytische Zellen [1]). — Durch Coaguliren von syrupdicken Albuminlösungen zwischen Glasplatten werden Scheidewände hergestellt, welche sich namentlich für die Chloralkaliindustrie eignen und durch geringen elektrischen Widerstand, sowie starken Widerstand gegen chemische Einflüsse auszeichnen sollen. Als Träger der Albuminmasse können eventuell Papier, Löschpapier, animalisches oder vegetabilisches Pergament, gewebte oder filzartige Zeuge, Asbestblätter u. dergl. verwendet werden. *Bs.*

Th. Graney. Elektrolytischer Zersetzungsapparat [2]). D. R.-P. Nr. 71674. — Beschreibung von Anodenanordnungen zur Verwendung von fein vertheilter Kohle als Elektrode. *Bs.*

Frederick E. Beach. Die Verwendung von Kupfernitrat im Voltameter und das elektrochemische Aequivalent des Kupfers [3]). — Reinstes Kupfernitrat (specifisches Gewicht der Lösung 1,53) an Stelle des üblichen Kupfersulfats im Voltameter gestattet eine höhere Stromdichte (mindestens 0,25 Amp. pro Quadratcentimeter) anzuwenden. Eine lösende Wirkung der Nitratsolution auf Kupfer ist durch kurzes Erhitzen (behufs Luftaustreibung) und ein- bis zweistündige Berührung mit einem blanken Kupferstreifen bei 100° zu verhüten, eine oxydirende Wirkung auf den Niederschlag durch Zufügung von etwa einem Tropfen gesättigter Ammoniumchloridlösung auf 100 ccm der Nitratsolution. Rathsam ist es, den genauen Betrag dieses Zusatzes vorher auszuprobiren, d. h. zuzufügen, bis beim Trocknen der Elektrodenplatte eben Entfärbung einzutreten beginnt. Ein Wechsel der Temperatur von 10 bis 35° ist praktisch ohne Einfluſs auf die Resultate, welche als Mittel zweier Bestimmungsreihen für das Aequivalent des Kupfers $(3294{,}8 \pm 0{,}43) \times 10^{-7}$ und $(3293{,}9 \pm 0{,}39) \times 10^{-7}$ ergaben. *Sch.*

Felix Oettel. Ueber die Elektrolyse von Kupfersulfat und ein exactes Kupfervoltameter [4]). — Oettel untersucht die Fehlerquellen des Kupfervoltameters und kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: 1. Bei der Elektrolyse von Kupfervitriollösungen mit unlöslichen Anoden hat man stets geringere Ausbeute, als dem Faraday'schen Gesetze entspricht. Die Verluste betragen bei Bleianoden einige, bei Platinanoden bis zu 20 Proc. und mehr. 2. Die Ursache der Erscheinung liegt in der Bildung einer sauer-

---

[1]) Dingl. pol. J. **288**, 120. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 710—711. — [3]) Sill. Am. J. [3] **46**, 81—88; Phil. Mag. **36**, 384. — [4]) Chemikerzeit. **17**, 543—544, 577—578.

stoffreichen Verbindung, wahrscheinlich Ueberschwefelsäure, welche an der Kathode wieder reducirt wird und dadurch Stromverlust bewirkt. 3. Die Stromverluste lassen sich beseitigen, wenn man dem Elektrolyten einen leicht oxydirbaren Körper zufügt, z. B. Alkohol. 4. Das gebräuchliche Kupfervoltameter mit neutraler, nahezu gesättigter Kupfervitriollösung liefert genaue Resultate bei Stromdichten von 1,5 bis 0,3 Amp. pro 1 qdm. Unter dieser Grenze fallen die Resultate zu hoch aus, weil das abgeschiedene Kupfer oxydulhaltig wird. 5. Ein Kupfervoltameter, beschickt mit einer Lösung von 15 g Kupfervitriol, 5 g Schwefelsäure, 5 g Alkohol, 100 g Wasser, liefert bei Stromdichten von 0,06 bis 1,5 Amp. pro 1 qdm Kathodenoberfläche völlig genaue Resultate, ist deshalb für alle Untersuchungen sehr geeignet und hat etwa nur die halbe Klemmspannung wie bei neutraler Kupfersulfatlösung. *Bs.*

Felix Oettel. Ueber elektrochemische Versuche [1]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs es in elektrochemischen Abhandlungen, speciell z. B. bei solchen über Elektroanalyse, durchaus nothwendig ist, aufser der Stromstärke auch die Gröfse der Elektrode oder einfacher das Verhältnifs beider, die Stromdichte an der in Betracht kommenden Elektrode anzugeben und schlägt vor, die Stromdichte als Stromstärke pro 1 qdm Elektrodenfläche anzugeben [das spätere *N.D.* 100]. Oettel weist auch darauf hin, dafs genaue Angaben über Stromdichte schwer zu machen sind wegen örtlicher Verschiedenheit derselben an einer und derselben Elektrode, hervorgerufen durch Form und Stellung der Elektroden zu einander. (Die Angabe des Verfassers, dafs bei rein analytischen Untersuchungen die Kenntnifs der Spannung meist entbehrlich sei, mufs durchaus bestritten werden.) *Bs.*

S. P. Mulliken. Eine neue Classe organischer Elektrosynthesen [2]). — Die für grofsen Widerstand um einen Kühlcylinder gewickelte Platindrahtanode (von 1 bis 2 mm Durchmesser) besafs nur $^1/_{10}$ der Platinkathodenoberfläche, auch wurde äufserlich gekühlt. 1. *Natriumdiäthylmalonsäureester* (40 g blofsen, kaum leitenden Esters in 100 ccm Alkohol) ergab in 23 Stunden bei $^1/_6$ Amp. 25 Gewichtsproc. (vom Ausgangsproduct) des bei 73° schmelzenden, bei 190 bis 210° siedenden *Aethantetracarbonsäureesters*, $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_4$, von Bischoff und Bach [3]) neben Malonsäureester (mittelst Neutralisation, Ausätherung, fractionirter

---

[1]) Chemikerzeit. 17. 173—174. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 523—533. — [3]) JB. f. 1884, S. 1084.

Destillation). 2. Das *Natriumsalz* des (zu schlecht leitenden) *Methantricarbonsäureäthylesters*, $CH(CO_2C_2H_5)_3$, lieferte mit $^1/_8$ Amp. in wässeriger Lösung aus Aether anschiefsende, bei 101° schmelzende, krystallinische Krusten von *Aethanhexacarbonsäureester*, $C_2(CO_2C_2H_5)_6$. Durch Hydrolyse während der Elektrolyse entstandenes Natriumhydrat erzeugte Malonsäureester, $C_{10}H_{16}O_6 + NaOH = CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_6O + NaHCO_3$. 3. *Acetylaceton* (40 g in 60 ccm 50 proc. Alkohols). Die bei der Elektrolyse (mit ca. $^1/_{15}$ Amp.) entstehenden, von Zeit zu Zeit (etwa drei Wochen lang) gesammelten, aus Benzol krystallisirenden Schuppen schmelzen bei 191,2° und haben die Zusammensetzung des *Tetraacetyläthans*, $(C_2H_3O)_2CH.CH(C_2H_3O)_2$. Schwache Säure, sich rasch in alkalischen Hydroxyden, langsam in Carbonaten lösend, durch starke Säuren unverändert ausgefällt. Giebt a) in Eisessig mit Ammonacetatlösung und dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht 1,4-Dimethyl-2,3-diacetylpyrrol; b) in concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach 10 Minuten in kaltes Wasser gegossen quantitativ unter Wasserabspaltung 1,4-Dimethyl-2,3-diacetylfurfuran (aus heifsem Wasser anschiefsende, seidenartige, bei 63° schmelzende Nadeln). Als Hauptproduct der Elektrolyse entstand ein *röthlicher*, *aromatisch riechender*, ergebnifslos untersuchter *Syrup*. 4. *Acetessigester* (25 g in 50 g 50 proc. Alkohols, bei $^1/_7$ Amp.) gab ein *dickes*, geringe Mengen *Diacetylenbernsteinsäureester* enthaltendes *Oel*. Die Hauptproducte dieser (mit Batterie von 49 Elementen) ausgeführten Elektrosynthesen (Nr. 1 bis 4) wurden auch, im Allgemeinen sogar mit gröfserer Ausbeute (z. B. das Tetracetyläthan) bei Einwirkung von Jod auf die Natrium- (oder Silber-) salze der angewandten Ausgangskörper erhalten, nur bei der Synthese des Aethanhexacarbonsäureesters versagte die Reaction. *Sch.*

Crum Brown and J. Walker. Synthese mittelst der Elektrolyse[1]). — Aethylkaliumdimethylcarbonat (?) giebt bei der Elektrolyse eine zu Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid isomere Verbindung neben ungesättigten Estern als Methacrylsäure-, Aethylcrotonsäure-, n-Dicarbodekahexanester. Aethylkaliumoxyoxalat (Aethylkaliumoxalat) giebt nicht Oxaläther, sondern das Anion wird zu Kohlensäure, Wasser und Aethylen oxydirt. *Sch.*

C. Haeufsermann. Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols[2]). — Die Reduction des Nitrobenzols und ana-

---

[1]) Proc. R. Edinb. Soc. **19**, 243—248; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 580. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 129 u. 209.

loger Verbindungen an der Kathode eines Wasserstoff und Sauerstoff erzeugenden Elektrolyten gelingt, wenn der zu reducirende Körper mit den Elektrolyten in homogener Lösung sich befindet. Diese Bedingung erfüllen *alkoholische* Natronhydrat- oder Schwefelsäurelösungen. Die Versuche werden in der Weise ausgeführt, dafs die genannten Lösungen sich im Kathodenraum um eine Kathode von Eisen oder Platinblech befinden, während die Anode aus Retortengraphit in einer Thonzelle mit wässeriger Lösung des betreffenden Elektrolyten angebracht wird. Bei Verwendung *alkalischer Nitrobenzol*lösungen entstehen bei Strömen von 6 Volt × 6—8 Amp. *Hydrazobenzol*, welches sich ausscheidet, und Benzidin zu ca. 60 Proc. des Nitrobenzols; die Zusammensetzung der Kathodenflüssigkeit war 25 g Nitrobenzol, 40 g Natronhydrat, 50 ccm Wasser, 350 ccm Alkohol und wurde 10 Stunden elektrolysirt. o-Nitrotoluol statt des Nitrobenzols liefert geringere Ausbeuten von o-Tolidin und Hydrazotoluol. In *saurer* Lösung (25 g Nitrobenzol, 30 g Schwefelsäure, 100 ccm Wasser, 300 ccm Alkohol) bei 4,5 Volt × 5 Amp. bildet die Elektrolyse aus Nitrobenzol wesentlich nur Benzidin (als Sulfat) neben etwas Azoxybenzol, o-Toluol wird hauptsächlich in o-Tolidin verwandelt, während p-Nitrotoluol zum gröfsten Theil p-Toluidin liefert. Eine Erzeugung von Anilin auf elektrolytischem Wege gelang nicht. In *wässeriger* Lösung geht die Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure zu Metanilsäure ganz glatt vor sich. (Stuttgart.) *Ab.*

L. Gattermann und C. Koppert. Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols zu p-Amidophenol [1]). — Nitrobenzol in der dreifachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst und bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt, ergiebt bei der Elektrolyse in einer Thonzelle an der Kathode (und 50 proc. Schwefelsäure an der Anode) eine erstarrende Krystallmasse aus schwefelsaurem p-*Amidophenol*. Die Entstehung dieses Körpers wird so erklärt, dafs das Nitrobenzol zunächst Phenylhydroxylamin bildet und dieses sich in p-Amidophenol umlagert. Weiteres Material nach demselben Verfahren bringt

Ludwig Gattermann. Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper [2]). — Danach wird durch die Reduction in concentrirt schwefelsaurer Lösung in den meisten Fällen eine Nitrogruppe durch NH_2 und das in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch OH ersetzt. o-*Nitrotoluol* ergiebt so das entsprechende *Amidokresol*. Bei p-*Nitrotoluol* verläuft jedoch die

[1]) Chemikerzeit. 17, 210. — [2]) Ber. 26, 1844 u. 2810.

Reduction complicirter: das zunächst entstehende p-*Tolylhydroxylamin* lagert sich freiwillig, wiederum durch Wanderung der OH-Gruppe in die hier durch CH_3 besetzte p-Stellung, in p-*Amidobenzylalkohol* um und dieser *condensirt* sich unter H_2O-Austritt mit einer intacten p-*Nitrotoluol*molekel derart, dafs das alkoholische OH des ersteren mit einem H, welches der CH_3-Gruppe des letzteren benachbart steht, sich combinirt. Beim m-*Dinitrobenzol* wird nur *eine* Nitrogruppe unter Phenolbildung, die andere vollständig zu NH_2 reducirt, es entsteht also kein Diamidoresorcin, sondern das o-p-*Diamidophenol* (als photographische Entwicklersubstanz *Amidol* genannt). In o-p-*Dinitrotoluol* wird nur die o-Nitrogruppe unter entsprechender Phenolbildung reducirt, die p-Nitrogruppe dagegen direct in NH_2, so dafs das *Diamidokresol* der Formel $CH_3:1$, $NH_2:2$, $NH_2:4$, $OH:5$ resultirt. Aus m-*Nitroanilin* entsteht, wie aus m-Dinitrobenzol, das o-p-*Diamidophenol*, aus o-*Nitro*-p-*toluidin* dasselbe *Diamidokresol*, wie aus o-p-Dinitrotoluol, wodurch seine oben angegebene Constitution bewiesen wird. Das p-*Nitro*-o-*toluidin* führt nicht zu einem Benzylalkoholderivat, sondern bei der „phenolischen" Reduction tritt diesmal die OH-Gruppe in o-Stellung zu der entstandenen Amidogruppe, da die p-Stellung durch CH_3 besetzt ist, in welches diesmal, im Gegensatz zum p-Nitrotoluol, kein Eingriff erfolgt. m-*Nitrobenzoësäure* führt zu der zu erwartenden *Amidosalicylsäure*, ebenso m-*Nitro*-p-*toluylsäure* zur *Amidokresotinsäure* der Constitution $COOH:1$, $NH_2:3$, $CH_3:4$, $OH:6$. In gleicher Weise werden normal phenolisch reducirt die *Nitrotere*- und *Nitroisophtalsäure*. Auch die α_1-α_3-*Nitronaphtalinsulfosäure* reducirt sich sicher nicht zu dem entsprechenden Naphtylaminderivat, sondern scheint der Amidogruppe gegenüber ein OH zu enthalten. (Heidelberg.) *Ab.*

Karl Elbs. Ueber elektrolytische Reductionsprocesse[1]). — In schwächer alkoholhaltigen, elektrolytischen Alkalilösungen (20 g Nitrobenzol, 300 ccm 10 proc. Kalilauge, 100 ccm Alkohol) verläuft die Reduction des Nitrobenzols an der Kathode bei 30 bis 50° nicht so, wie bei vollständiger Auflösung, indem sich nur *Azoxy*- und *Azobenzol* in wechselndem Verhältnifs bildet. Die analogen Verbindungen, nur viel träger, liefert p-*Nitrotoluol*. o-*Nitrophenol* wird jedoch fast völlig zu o-*Amidophenol* reducirt. In stark saurer Lösung (20 g Nitrobenzol, 50 g Schwefelsäurehydrat, 200 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol) wird als Hauptproduct an einer *Zink*-

[1]) Chemikerzeit. **17**, 209—210.

kathode *Anilin* aus Nitrobenzol gewonnen. Die Oxydation des *Anilins* im zehnfachen Gewicht 40- bis 50 proc. Schwefelsäure an einer *Bleianode* ergiebt reichliche Mengen *Chinon*. *Ab.*

N. Bunge. Elektrolyse halogensubstituirter organischer Säuren [1]). — Um bei der Elektrolyse derselben (siehe Kolbe, Kekulé, Lassar-Cohn) die bisher nicht berücksichtigten secundären Wirkungen des Wasserstoffs an der Kathode nach Habermann's Vorschlag mit Quecksilberoxyd unschädlich zu machen, wurden wässerige Lösungen von mono- und trichloressigsaurem, o-chlorbenzoësaurem und m-nitrobenzoësaurem Kalium elektrolytisch in einem Gefäfs zerlegt, welches zwei durch Pergamentpapier getrennte Abtheilungen besafs. In der einen befand sich die zu elektrolysirende Flüssigkeit, in der anderen Quecksilberoxyd und Natriumbicarbonatlösung. In allen Fällen wurde in alkalischer Lösung an der Anode ausschliefslich Kohlendioxyd, in saurer Lösung (bei den chlorirten Säuren) daneben Chlor, bei den zwei zuletzt erwähnten Substanzen aufserdem noch Sauerstoff erhalten. *Sch.*

S. C. C. Currie. Verbesserungen bei der Darstellung unlöslicher Chloride direct aus den Metallen [2]). — Die letzteren werden als Anoden in einem geeigneten neutralen Elektrolyten verwendet. Dieser kann z. B. aus einer Zinkchloridlösung bestehen, der zur Erhöhung der Leitfähigkeit etwas Alkalichlorid zugesetzt ist, die Kathode z. B. aus Zink. *Ps.*

Riccardo Malagoli. Ein Beitrag zur Theorie der Elektrolyse mit Wechselströmen [3]). — Wechselstrom zersetzt bekanntlich wahrnehmbar (je nach Elektrolyt und Art der Elektroden) erst von einer bestimmten Grenze der Stromdichtigkeit an den Elektroden, mit welcher Dichtigkeit die zersetzte Menge wächst. Dieselbe ist, wie man weifs, bei gleicher Intensität des Wechselstromes mit einem Gleichstrom stets geringer für ersteren, nimmt mit steigender Wechselzahl ab und wird oberhalb eines bestimmten Werthes derselben Null. — Auf Grund mathematischer Betrachtungen findet der Verfasser: Die während einer Stromphase in das Voltameter geschickte Elektricitätsmenge mufs (als nothwendige und zureichende Bedingung für die Erscheinung der Elektrolyse mit Wechselströmen) mehr als doppelt so grofs sein als die zum Maximum der Polarisation im Voltameter noth-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **24**, I, 690—694; Ref.: Ber. **26**, 380. — [2]) Engl. Pat. Nr. 212 vom 5. Jan. 1892; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 526. — [3]) Nr. I und II: Atti dell' Acad. Gioenia di Sc. Nat. in Catania Vol. V, Ser. 4a; Ref.: Zeitschr. physik. Chem. **11**, 282.

wendige, da sonst keine Zersetzung eintritt. Im Uebrigen ist die zersetzte Menge der Differenz jener Mengen proportional. Das gilt nur für gewisse Bedingungen (unter anderen unangreifbare Elektroden von gleicher Oberfläche). Abhandlung II behandelt das Problem ohne diese Bedingungen. *Sch.*

Henri Moissan et Jules Violle. Sur un four électrique[1]. — Der Ofen besteht aus zwei Kalksteinblöcken, in welchen sich als eigentlicher Ofenkörper ein Stück Kohlerohr befindet, welches oben und unten mit einer Kohleplatte verschlossen ist. Der Lichtbogen, mit Hülfe dessen die hohe Temperatur im Ofen erzeugt wird, befindet sich also vollständig in einem Hohlraum aus Kohle, in welchem auch die zu erhitzenden Substanzen in Tiegeln untergebracht werden können. Die Lichtbogenkohlen sind von aufsen leicht verstellbar und das Anstellen des Ofens ist daher sehr einfach. Die Verfasser beschreiben dann noch eine Modification des Ofens, welche zur Messung der Lichtbogentemperatur dienen soll. Dieser Ofen kann leicht unten geöffnet werden, so dafs ein Stück Kohle, welches die Temperatur im Inneren des Ofens angenommen hatte, in ein Calorimeter gestofsen werden kann. Es ergeben sich so Temperaturen über 3000°. *Bs.*

Henri Moissan. Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles[2]. — Moissan beschreibt eine neue Ausführungsform seines früheren, aus zwei grofsen Stücken gebrannten Kalkes bestehenden Ofens. Der neue Ofen, der eine parallelepipedische Kammer besitzt, ist innen mit auf einander geschichteten Platten aus Magnesia und Kohle bedeckt. Dadurch, dafs eine Berührung von gebranntem Kalk und Kohle vermieden ist, wird die Bildung von Calciumcarbid verhindert. Die der hohen Temperatur auszusetzenden Substanzen werden in einem eventuell mit Magnesia ausgekleideten Kohlerohr in den Ofen gebracht und sind so der directen Einwirkung des Lichtbogens entzogen und nur der enorm hohen Temperatur ausgesetzt. *Bs.*

Henri Moissan giebt die Beschreibung eines neuen elektrischen Ofens[3], der sich durch grofse Einfachheit auszeichnet. Er besteht aus zwei auf einander gelegten Stücken ungelöschten Kalkes. Das untere hat der Länge nach eine Rinne zur Aufnahme der Elektroden. In der Mitte der Rinne befindet sich eine als Tiegel dienende Höhlung, die einige Centimeter hoch mit der

---

[1]) Compt. rend. **116**, 549—551. — [2]) Daselbst **117**, 679—682. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 953—955.

zu behandelnden Substanz ausgekleidet ist, oder auch einen Kohlentiegel aufnehmen kann. Handelt es sich um Reduction von Oxyden und darauf folgende Schmelzung der Metalle, so nimmt man gröfsere Tiegel und durchbohrt den oberen Kalkblock cylindrisch, um von Zeit zu Zeit aus dem Oxyd und Kohle geprefste Patronen in den Ofen fallen lassen zu können. Bei dem Versuche gehen die Kohlenenden in Graphit über. Die Augen sind durch eine dunkle Brille zu schützen. In dem Ofen sind Bögen durch 30 Amp. und 55 Volts, 100 Amp. und 45 Volts und 450 Amp. und 70 Volts erzeugt worden. Sobald die Temperatur wächst, krystallisiren Kalk, Strontian und Magnesia in wenigen Minuten. Bei der höchsten Hitze fliefst der Kalk des Ofens wie Wasser; es wird reichlich Calcium frei, das sich mit der Kohle der Elektroden zu Carbid vereinigt. Schon zu Anfang des Versuches schmelzen Chromsesquioxyd und metallisches Eisenoxyd schnell. Uraniumsesquioxyd, für sich erhitzt, wird zuerst in lange Prismen von schwarzem Oxydul verwandelt. Aus diesem kann man bei den höchsten Temperaturen in 10 Minuten leicht einen 120 g schweren Regulus mehr oder weniger carburirten Urans erhalten. Die Oxyde des Nickels, Kobalts, Mangans und Chroms werden in 10 bis 15 Minuten reducirt. Durch Einwirkung von Bor und Silicium auf Metalle können sehr schöne Krystalle von Boriden und Siliciden erhalten werden. Auch das Verhalten anderer einfacher Körper und Verbindungen bei hohen Temperaturen kann man in dem Ofen leicht studiren. *Ps.*

Ducretet und Lejeune. Elektrischer Tiegel[1]). — Die Kohlenelektroden sind divergirend geneigt und in Metallfassungen beweglich. Der elektrische Bogen, der zwischen ihnen übergeht, kann durch einen neben dem Apparate liegenden Magneten in eine wahre Löthrohrflamme umgewandelt werden, wenn man dessen richtende Kraft dazu benutzt, den Bogen auf den Tiegelinhalt zu concentriren. (Dieses Princip hat übrigens schon Ch. W. Siemens 1879 auf elektrische Tiegel angewandt, so dafs Verfasser nicht, wie sie meinen, die ersten sind. D. Ref.) Bei Apparaten für starke Ströme werden die Metallfassungen der Kohlen durch circulirendes Wasser gekühlt. Gegen die Licht- und Wärmewirkungen des Bogens schützt man sich am besten durch Chlorsilbergelatineplatten, die sich wenig erwärmen und durch längere oder kürzere Belichtung und Entwicklung verschieden bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden können. *Ps.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 308—310.

Saladin. Elektrischer Ofen[1]). — Der Ofen gestattet, unter einem Druck bis zu 1000 Atm. zu arbeiten. Der Tiegel wird von einer starken Platinspirale von grofsem Durchmesser umgeben, die durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Er wird umschlossen von einem feuerbeständigen Raume und dieser wieder von einem wasserdichten Behälter aus Gufsstahl. In diesen werden Flüssigkeiten unter Druck oder Gase durch ein mit Manometer versehenes Röhrensystem eingeführt. Die Temperatur im Schmelzraume wird durch ein Le Chatelier'sches Thermoelement (Platin und Platinrhodium) gemessen. Geschlossen wird der Ofen nach Art eines Autoclaven unter Verwendung von Guttapercha- oder Marineleimpapier-Dichtungen. Starke Ströme, die durch eine geringe elektromotorische Kraft erzeugt werden, sollen verwendet werden. In diesem Ofen wurden durch Zersetzung von Paraffin unter einem Druck von 600 kg sehr harte Schuppen erhalten, die Korund undeutlich ritzen, während Parson schon 1889 durch elektrisch zum Glühen erhitzte Kohle in Kohlenwasserstoffen unter Druck anscheinend eine Substanz erhalten hatte, die deutlich den Diamant ritzen konnte. *Ps.*

H. Moissan beschrieb die schnelle Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur[2]). — Die Oxyde dieser Metalle werden so leicht im elektrischen Ofen reducirt, dafs dieser Reductionsprocefs sich zum Vorlesungsversuch eignet. Ein Gemisch von Manganoxydul und Kohlenstoff wird durch einen Strom von 300 Amp. und 60 Volt in 5 Minuten reducirt; das dabei erhaltene *Mangan* enthält 6,3 bis 14,6 Proc. Kohlenstoff; wenn aber das Manganoxydul im Ueberschufs anwesend ist, erhält man ein Product mit nur 4 bis 5 Proc. Kohlenstoff, welches in offenen Gefäfsen unverändert bleibt. Das kohlenstoffreichere Product wird durch feuchte Luft oder durch Wasser angegriffen, indem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entwickelt werden. — *Metallisches Chrom* entsteht aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kohlenstoff durch einen Strom von 350 Amp. und 50 Volt; das Product bildet einen metallisch glänzenden, vollständig geschmolzenen Regulus, welcher, wenn der Kohlenstoff im Ueberschufs angewandt wurde, 8,6 bis 11,9 Proc. Kohlenstoff enthält; aus diesem Product wird *reines Chrom* durch Erhitzen des grob gestofsenen kohlenstoffhaltigen Metalles mit Chromoxyd im elektrischen Ofen erhalten. In dieser Weise läfst sich das Metall leicht im Grofsen

[1]) Bull. soc. chim. 9, 133—136. — [2]) Compt. rend. 116, 349.

darstellen. Geht man von Chromeisenstein aus, so erhält man eine Chrom-Eisenlegirung, welche durch Einwirkung von geschmolzenem Salpeter Kaliumchromat und Eisenoxyd liefert; das Chromat wird dann von dem Oxyd durch Lösen in Wasser getrennt. *Cr.*

H. Moissan berichtete über die Verflüchtigung von Kieselsäure und Zirkon und ihre Reduction durch Kohlenstoff [1]). — Zirkon schmilzt bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens; wendet man einen Strom von 360 Amp. und 70 Volt an, so entstehen nach 10 Minuten reichlich weiſse Dämpfe von Zirkonerde; diese kommt bei der im Ofen herrschenden Temperatur zum Sieden. Die Dämpfe liefern bei der Condensation ein weiſses Pulver; um Kalk zu entfernen, wird dieses mit Salzsäure behandelt. Man erhält dann eine weiſse Masse, welche in allen Eigenschaften dem Zirkon ähnlich ist, und das spec. Gew. 5,1 besitzt; im Tiegel hinterbleibt nach dem Erkalten krystallinisches Zirkon und im Inneren des Ofens sind bisweilen wohlausgebildete Zirkonkrystalle gebildet. Kohlenstoff reducirt leicht geschmolzenes Zirkon; das dabei gebildete Zirkonium ritzt Glas und Rubin und besitzt das spec. Gew. 4,25. — Auch Kieselsäure schmilzt im elektrischen Ofen bei dem oben angegebenen Strom. Dies tritt fast augenblicklich ein und nach kurzer Zeit geräth die Säure ins Sieden. Die entweichenden Kieselsäuredämpfe sind leichter als die des Zirkons; sie bilden bei der Condensation kleine Kügelchen, die in Fluſssäure leicht löslich sind. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens und dem angegebenen Strom wird die Kieselsäure leicht durch Kohlenstoff reducirt; das dabei gebildete Silicium ist kohlenstoffhaltig und krystallinisch. *Cr.*

Henri Moissan. Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdéne, vanadium [2]). — Auch das schwer schmelzbare Wolfram läſst sich im elektrischen Ofen leicht schmelzen. Man setzt ein Gemisch von Wolframsäure und Kohle einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt aus und hat alsbald einen Metallregulus. Nimmt man Ueberschuſs von Oxyd, so erhält man das Metall sogleich ziemlich rein; besser ist jedoch etwas Ueberschuſs von Kohle und nochmaliges Schmelzen mit überschüssigem Oxyd. Dann erhält man glänzendes Metall von der Dichte 18,7. Das reinste Metall hatte noch 0,6 Proc. Kohlenstoff. Es ist an der Luft beständig, bedeckt sich aber doch zuweilen mit einer blauen Oxydschicht. Es vermag bis 18,8 Proc. Kohlenstoff zu lösen. — Ebenso leicht läſst sich Molybdän

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1122—1124. — [2]) Daselbst, S. 1225—1227.

schmelzen. Das so erhaltene Carbid enthält gegen 10 Proc. Kohlenstoff, ist so hart, dafs es Stahl und Glas ritzt und hat die Dichte 8,6. Es ist luftbeständig. — Vanadium ist schwerer zu reduciren und zu schmelzen. Erst bei Anwendung von 1000 Amp. und 70 Volt gelang die Reduction und Schmelze. Das erhaltene Carbid enthielt noch gegen 25 Proc. Kohlenstoff. Die Dichte ist 5,3. Moissan stellt folgende Schmelzbarkeitsreihe auf: Platin, das leichtest flüssige; dann Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadium. Je höher die Temperatur, desto gröfser die Neigung, Carbide zu bilden. *Ldt.*

Henri Moissan. Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique [1]). — Bei den Versuchen des Verfassers, bei denen es sich darum handelte, die Dämpfe bei hoher Temperatur schwer flüchtiger Körper zu condensiren, wurde ein U-förmig gebogenes Kupferrohr von 15 mm Durchmesser im Inneren durch einen Wasserstrom abgekühlt, der einen Druck von ungefähr 10 Atm. besafs. Der gebogene Theil der Röhre wurde in den elektrischen Ofen eingeführt und 2 cm oberhalb des Tiegels gehalten, der die zu verflüchtigende Substanz enthielt. Zur Condensation der reichlich dem Ofen entströmenden Metalldämpfe wurde die Oeffnung, durch welche die U-Röhre in den Ofen geführt wurde, mit einer Asbestplatte bedeckt. Als Beispiele für die Art der Verwendung der kalten Röhre beschreibt Verfasser die Einwirkung der Wärme auf Magnesiumpyrophosphat und -silicat. Magnesiumpyrophosphat wurde 5 Minuten im elektrischen Ofen der Einwirkung eines Stromes von 300 Amp. und 65 Volt unterworfen. Nach einigen Augenblicken verflüchtigten sich reichliche Dampfmengen. Das Kühlwasser in der Röhre hatte bei Beginn des Versuches eine Temperatur von 15,4°, während des Versuches stieg dieselbe nur auf 17,5°; in Folge dessen condensirten sich die Dämpfe sehr leicht an der abgekühlten Röhre, an der sich nach dem Entfernen aus dem Ofen gewöhnlicher Phosphor, der sich durch Reibung entzündete, und Magnesiumoxyd fanden. Beim Erhitzen von schwach eisenhaltigem Asbest bei einem Strome von 300 Amp. und 75 Volt während 6 Minuten blieb in dem Tiegel eine kleine Menge von geschmolzenem Silicat und ein Eisenkügelchen mit glänzendem Bruch zurück, welches 1,6 Proc. Magnesium und 0,7 Proc. Silicium enthielt. Die gekühlte Röhre war bedeckt mit einem grauen Pulver, welches vor-

[1]) Compt. rend. **116**, 1429—1434.

wiegend aus Kieselsäure und Magnesia und nur geringen Mengen Kohlenstoff und Silicium bestand. Dabei wurden durchsichtige Kieselsäurekügelchen beobachtet, die Glas ritzten. *Verflüchtigung von Metallen.* Beim *Kupfer* wurden in 5 Minuten bei einer Stromstärke von 350 Amp. und 70 Volt von 103 g Kupfer 26 g verflüchtigt in Form von Metalldämpfen, die sich theils zu kleinen Metallkügelchen condensirten, theils oxydirten und einen gelben Rauch von Oxyd bildeten. Schon nach 1 oder 2 Minuten drangen aus den Oeffnungen, durch welche die Elektroden in den Ofen hineinragten, helle Flämmchen von 4 bis 5 mm Länge. *Silber* geräth im elektrischen Ofen zum vollständigen Sieden und verflüchtigt sich noch leichter als Kieselsäure und Zirkon. Man erhält das condensirte Silber in reichlichen Mengen geschmolzener Kügelchen in Form eines grauen, amorphen Staubes. *Platin* verflüchtigt sich gleichfalls, es condensirt sich in der Form kleiner, glänzender Kügelchen oder an den weniger warmen Theilen der Elektroden und in der Umgebung des Tiegels in Staubform. *Aluminium*, 5 Minuten bei 250 Amp. und 70 Volt erhitzt, setzt an dem gekühlten Rohre ein graues, nur leicht zusammenhängendes Pulver ab, das bei der Behandlung mit Wasser kleine Aluminiumkügelchen von metallischem Glanze zu Boden fallen läfst. *Zinn*, 8 Minuten bei 380 Amp. und 80 Volt erhitzt, liefert in der Nähe der Elektroden reichliche Mengen von weifsem Rauch; an dem gekühlten Rohre condensirten sich kleine, glänzende Kügelchen und eine filzartige, faserige, graue Masse von metallischem Zinn. Von 100 g *Gold* wurden in 6 Minuten 5 g verflüchtigt. Es entwickelten sich reichliche Mengen gelbgrüner Dämpfe. Das gekühlte Rohr war bedeckt mit einem dunkeln Staub mit purpurfarbigem Reflex. Unter dem Mikroskop zeigten sich regelmäfsige Kügelchen geschmolzenen Goldes von schöner gelber Farbe. 400 g *Mangan* wurden bei einem Strome von 380 Amp. und 80 Volt in 10 Minuten fast vollständig, bis auf einen Rückstand von einigen Gramm Mangancarbür, verflüchtigt. Beim Erhitzen von *Eisen* durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt während 7 Minuten erhält man auf dem gekühlten Rohre ein graues Pulver, bestehend aus einzelnen dünnen, glänzenden, warzigen, dehnbaren Theilen, gemischt mit einem grauen Staube von der Farbe des durch Wasserstoff reducirten Eisens, der durch Behandeln mit dem Polirstahl glänzend wurde. An der Asbestplatte fanden sich kleine Kügelchen von magnetischem Oxyd und ferner kleine schwarze Kügelchen derselben Verbindung mit rauher Oberfläche. Beim Erhitzen von *Uran* bei einem Strome

von 350 Amp. und 75 Volt während 9 Minuten bilden sich an dem gekühlten Rohre kleine metallische Kügelchen, welche mit einem grauen Pulver gemischt sind, während man an der Asbestpappe reichliche Mengen gelber Kügelchen findet, die ihre aus Oxyd bestehende Rinde beim Pulvern im Achatmörser verlieren und metallisches Aussehen annehmen. Die metallischen Urankügelchen enthalten keinen Kohlenstoff und werden nicht durch den Magneten angezogen. Von den *Metalloiden* untersuchte Moissan Silicium und Kohlenstoff. Das *Silicium* kann man mit einem Strome von 380 Amp. und 80 Volt verflüchtigen. An dem gekühlten Rohre finden sich kleine Kügelchen von geschmolzenem Silicium, gemischt mit einem grauen Staub und einer geringen Menge Kieselsäure. Der von dem Asbest aufgefangene Dampf ist gröſstentheils in Kieselsäure verwandelt. Wenn man einen mit groſsen Stückchen *Kohle* angefüllten Tiegel 12 Minuten einem Strome von 370 Amp. und 80 Volt unterwirft, so wird die ganze Kohle alsbald in Graphit verwandelt, während man an dem gekühlten Rohre dünne, sehr leichte, mit kastanienbrauner Farbe durchscheinende Plättchen findet, eine Kohlenstoffart, die schon Berthelot bei seinen Untersuchungen über die progressive Condensation der Kohle beobachtete. Von *Oxyden* wurden Kalk und Magnesia geprüft. Beim *Kalk* erreicht man bei einer Stromstärke von 350 Amp. und 70 Volt in 8 bis 10 Minuten die Verflüchtigung des Kalkes, der sich in Form eines amorphen Staubes an dem gekühlten Rohre absetzt. Bei 400 Amp. und 80 Volt ist die Verflüchtigung in 5 Minuten beendet; mit einem Strome von 1000 Amp. und 80 Volt kann man 100 g Kalk in 5 Minuten verflüchtigen. *Magnesia* ist schwerer flüchtig als Kalk; ihr Siedepunkt liegt dem Schmelzpunkte sehr nahe. Wenn die Magnesia bei einem Strome von 360 Amp. und 80 Volt geschmolzen ist, entsendet sie Dämpfe, welche man an der gekühlten Röhre condensiren kann. Die Destillation wird sehr schön und heftig, wenn man einen Strom von 1000 Amp. und 80 Volt verwendet. Man sieht also, daſs die Metalle und Metalloide, welche bisher als feuerbeständig galten, bei den hohen Temperaturen des elektrischen Bogens entweder dissociirt oder verflüchtigt werden. Jenen hohen Temperaturen widersteht nur eine Reihe neuer, vollkommen krystallisirter Verbindungen von besonderer Beständigkeit, deren Eigenschaften demnächst besprochen werden sollen; es sind dies die *Borüre*, *Siliciüre* und namentlich die *Carbüre* der Metalle. Daubrée hat schon früher darauf hingewiesen, daſs der Kohlenstoff aller unserer gegenwärtigen organischen Verbindungen sich

ursprünglich in Verbindung mit Metallen als Carbüre gefunden haben kann. Der elektrische Ofen scheint demnach diesen Zustand entlegener geologischer Epochen wieder herstellen zu können. Es ist wahrscheinlich, dafs sich diese Verbindungen auch in den Gestirnen von hoher Temperatur finden. Nach Ansicht des Verfassers mufs sich in jener Periode der Stickstoff gleichfalls in der Form von Metallverbindungen gefunden haben, während sich der Wasserstoff wahrscheinlich in grofser Menge im freien Zustande in einem gasförmigen Medium von Kohlenwasserstoffen und vielleicht auch von Cyanverbindungen befand. *Bm.*

Henri Moissan. Action d'une haute température sur les oxydes métalliques[1]. — Verfasser behandelte eine Reihe von Metalloxyden in dem von ihm construirten elektrischen Ofen. Die rein dargestellten, wasserfreien Oxyde wurden in Pulverform in die Mitte der Höhlung unter den Elektroden gebracht und der Bogen geschlossen. Die Kohlenelektroden wurden vorher der Einwirkung von Chlor bei hoher Temperatur unterworfen und dann im Stickstoffstrome erkalten gelassen. Unterwirft man *Calciumoxyd* der Einwirkung eines Stromes von 50 Volt und 25 Amp., so bedeckt sich die Masse mit weifsen, glänzenden Krystallen von reinem Calciumoxyd, die man auch in kleiner Menge mit Hülfe des Knallgasgebläses darstellen kann. Sehr gute Krystalle erhält man auch, wenn man gewöhnlichen Kalk verwendet. Die dabei erhaltenen Krystalle haben ein specifisches Gewicht von 3,29, waren leicht löslich in Wasser und bestanden aus 97,30 Proc. Kalk, 1,60 Proc. Thonerde, 0,45 Proc. Kieselsäure und hatten nur Spuren Eisen, obwohl der verwendete Kalk reich an Thonerde und durch Eisen gelblich gefärbt war. Bei einer Bogenstärke von 350 Amp. und 70 Volt tritt erst vollständiges Schmelzen zu einer krystallinisch erstarrenden Masse ein. *Strontiumoxyd* schmilzt bei ungefähr 2500°; bei ungefähr 3000° schmilzt es wie Kalk zu einer klaren Masse, die krystallinisch erstarrt; *Baryumoxyd* schmilzt leicht, ist bei 2000° vollständig flüssig und scheint sich bei 2500° nicht zu zersetzen. Beim Abkühlen entsteht eine verworrene Krystallmasse von schön krystallinischem Bruch. *Magnesiumoxyd* krystallisirt viel schwerer als Kalk. Bei 2500° bilden sich durchsichtige Krystalle und bei einem Strome von 360 Amp. und 70 Volt entsteht eine klare Schmelze. *Aluminiumoxyd* schmilzt bei 2250° und krystallisirt mit Leichtigkeit. Giebt man etwas Chromoxyd (Cr_2O_3) hinzu, so scheiden sich aus der Masse kleine, rothe Rubin-

[1] Bull. soc. chim. [3] 9, 955—957.

kryställchen ab. Bei einer Stromstärke von 75 Amp. und 250 Volt ist die Thonerde in 20 Minuten vollständig verflüchtigt. *Borsäure* ist sehr schnell flüchtig. *Chromoxyd* giebt bei der Einwirkung eines Stromes von 30 Amp. und 55 Volt eine schwarze Schmelze, die mit schwarzen Kryställchen bedeckt ist, die genau dem wasserfreien Chromoxyd entsprechen. *Mangandioxyd* wird sofort flüssig, beginnt unter Sauerstoffabscheidung zu sieden und liefert flüssiges Protoxyd. *Eisenoxyd* schmilzt leicht unter Sauerstoffverlust und liefert magnetisches Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4), theils flüssig und theils krystallisirt. *Nickeloxydul* und *Kobaltoxydul* schmelzen leicht, die Schmelze ist bedeckt mit kleinen, grün bezw. rosa durchscheinenden Kryställchen. *Titansäure* liefert bei einer Bogenstärke von 50 Volt und 25 Amp. schöne schwarze, prismatische Krystalle von Titanprotoxyd. Bei 100 Amp. und 45 Volt Bogenstärke schmilzt das Protoxyd zuerst und ist nach 8 Minuten vollständig verflüchtigt. *Kupferoxyd* wird bei 2500° vollständig zersetzt, indem sich metallisches Kupfer und eine Doppelverbindung von Calciumoxyd (des Ofens) und Kupferoxyd bildet. *Zinkoxyd* ist in einigen Augenblicken verflüchtigt und liefert durchsichtige, mehrere Centimeter lange Nadeln, die sich an den Oeffnungen des Ofens und den Kohlenelektroden absetzen. *Bm.*

H. Moissan besprach die Einwirkung des elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisirtes Silicium[1]). — Die Umwandlung des Diamants in Graphit durch den Einfluſs des elektrischen Lichtbogens[2]) läſst sich als Vorlesungsversuch zeigen, indem man das Bild zweier Kohlencylinder mittelst der elektrischen Lampe auf einen Schirm wirft. Zwischen beiden Cylindern läſst man einen Bogen geringer Intensität übergehen. In den einen Kohlencylinder, welcher schwach ausgehöhlt ist, wird ein Diamant von 0,1 bis 0,2 g angebracht, dessen Bild scharf projicirt wird: die Kohlencylinder werden dann langsam einander genähert; wenn die Temperatur hinlänglich hoch ist, sieht man, daſs der Diamant aufquillt und mit schwarzem Graphit bedeckt ist: dieser Graphit bildet hexagonale Blättchen, die sich in Graphitsäure überführen lassen. Der Versuch läſst sich auch im elektrischen Ofen ausführen. — Durch Erhitzen von Diamanten, mit Kohlenstaub umgeben, im Knallgasgebläse auf 2000°, werden sie oft mit einer nicht aus Graphit bestehenden, schwarzen Schicht bedeckt. — Bor wird im elektrischen Lichtbogen roth, umgiebt sich mit einer grünen Aureole und verschwindet dann; die Spitze

[1]) Compt. rend. **117**, 423. — [2]) Vgl. Jaquelain.

der Elektrode ist nach dem Versuche mit schwarzem Borkohlenstoff umgeben. — Krystallisirtes Silicium schmilzt im elektrischen Bogen und fängt an zu sieden; es sind nach dem Erkalten Krystalle von Kohlenstoffsilicium gebildet. Die Versuche zeigen, dafs Bor und Silicium sich bei der angewandten hohen Temperatur leicht mit Kohlenstoff verbinden. *Cr.*

T. L. Willson. Improvements in the Reduction or Treatment of Refractory Metallic Compounds by Electric Smelting[1]). Engl. Pat. Nr. 21701 vom 28. November 1892. — Um die Bildung von Kurzschlüssen in elektrischen Lichtbogenöfen, die leicht durch Aufkochen der unten gesammelten Metallmasse zu Stande kommt, zu verhindern, empfiehlt Willson den Zusatz von fein vertheilter oder pulverisirter Kohle, um das Zusammenfliefsen des Metalles im Boden des Tiegels zu verhindern. *Bs.*

Dielektricität.

St. Pagliani. Ueber das specifische Inductionsvermögen der Körper und über die Refractionsconstanten des Lichtes[2]). — In analogen Verbindungsreihen nimmt häufig, wenn auch nicht allgemein, D, die Dielektricitätsconstante, ab, wenn U, das Molekularvolumen, zunimmt, wie Verfasser an bereits vorliegenden Messungen Anderer berechnet. Bedeuten M und N Molekulargewicht und Anzahl der Atome im Molekül, d die Dichte, so zeigt sich: 1. dafs die Ausdrücke $\frac{D-1}{D} \cdot \frac{N}{U}$ und $\frac{D-1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}}$ für Reihen analoger Verbindungen zu nahezu constanten Werthen führen; 2. dafs die Constanz der letzteren gröfser ausfällt als für die mittelst des Ausdruckes $\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d}$ berechneten. 3. Es erweisen sich die nach den ersten beiden Formeln gefundenen Constanten für verschiedene Verbindungsreihen unter einander weniger verschieden, als die nach dem zuletzt aufgeführten, älteren Ausdruck berechneten. Die weitere Discussion, welche der Verfasser bezüglich seiner Formeln anstellt, läfst sich nicht gut im Auszuge wiedergeben. *Sch.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 933. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 537—552; Ref.: Ber. 26, 575.

Robert Weber. Ueber specifische inductive Capacität[1]. — Es wurde mit einem, mit der Versuchssubstanz zu beschickenden Condensator und einem Hülfscondensator gearbeitet, beide abwechselnd durch eine Accumulatorenbatterie geladen, durch ein Galvanometer entladen. Näheres ist, als zu weit führend, im Original einzusehen. Für wachsende elektromotorische Kraft der Ladung (oder zunehmende Potentialdifferenz) vermehrte sich die Dielektricitätsconstante für Aether, stieg für Glas stark an, für Benzol sehr viel schwächer (vielleicht etwas abnehmend), für trockene Luft und Kohlendioxyd aber verringerte sie sich (betrug z. B. für CO_2 bei 15° und Ladung mit 3 oder 11 Accumulatoren 1,008 bezw. 0,962). Die specifische inductive Capacität fand sich bei 10,4° bis 15,8° für Luft 1 bis 0,983, feuchte Luft 0,997, Glas 4,7137, Paraffinöl 1,769, Petroleum 1,658, Schwefelkohlenstoff 1,949, Benzol 1,813, Terpentinöl 1,797, Aether 2,873 bis 2,939, Wasser 39,6 bis 40,95, Schwefelsäure (H_2SO_4) 41,6, Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol zu 53,8, 55,2 und 25,8. Auch die Dielektricitätsconstante von Mischungen: Alkohol und Aether (= 2,69 bis 55,1) oder Benzol (17 bis 29,4) oder Wasser (40,9 bis 111,2), letzteres und Schwefelsäure (39 bis 47,9) veränderte sich nicht proportional dem Verhältniſs der gemischten Flüssigkeiten, sondern unregelmäſsig, bald kleinere, bald viel gröſsere Werthe als diejenigen der Componenten des Gemisches annehmend. Speciell für Schwefelsäure und Wasser (auch sonst) fand sich keine Beziehung zur Leitfähigkeit, doch haben leitende Körper eine endliche Dielektricitätsconstante; auch zeigte sich keine Bestätigung des Maxwell'schen Gesetzes $\sqrt{K} = n$ für schlechte Leiter und Gemenge. Verfasser findet selbst die erhaltenen Werthe von K kleiner als die meist angenommenen und erblickt die Ursache hierfür in der geringen angewandten Potentialdifferenz, da die bisherigen Messungen mit einer solchen von 100 bis 3000 Volt gemacht wurden. *Sch.*

McLeod, Shenstone, Ramsay and Cundall. The influence of the silent discharge on oxygen and other gases[2]. — Das Comité empfiehlt zunächst die Herstellung des Sauerstoffs aus einem Gemisch von Kalium- und Natriumchlorat, welches wegen seiner leichten Schmelzbarkeit groſse Vortheile bietet. Der Sauerstoff muſs vollständig getrocknet sein. Die eigentlichen Resultate lassen sich in folgender Weise zusammenfassen. Unter constanten Bedingungen lassen sich bei der Ozonerzeugung aus Sauerstoff mit Hülfe stiller elektrischer Entladungen überein-

[1] Arch. ph. nat. [3] 29, 571—593. — [2] Chem. News 68, 151—152.

stimmende Resultate erhalten. Bei genügend langem Entladungsweg ist das Maximum des Ozongehaltes von der Feldstärke nahezu unabhängig. Bei kurzem Entladungsweg steht das Ozonmaximum im umgekehrten Verhältnifs zur Feldstärke. Die Schnelligkeit der Ozonbildung steigt mit der Feldstärke an. Das Ozonmaximum sinkt mit der steigenden Zahl der Entladung pro Zeiteinheit. Unter den günstigsten Umständen wurden einmal bei 0° 17,15 Proc. Ozon erhalten. *Bs.*

Chemisches Gleichgewicht.

Dissociation.

M. Carey Lea. On Endothermic Reactions effected by Mechanical Force[1]. (First Part.) — Von der Beobachtung ausgehend, dafs Chlorsilber durch hohen Druck geschwärzt wird, unterwirft Lea eine Reihe Substanzen, die zum Schutz gegen äufsere chemische Einwirkungen in Platin- oder Silberfolie eingewickelt wurden, aufserordentlich hohen Drucken, welche bis zu Werthen von etwa 70000 Atm. anstiegen. Silbersulfit, -salicylat und -carbonat wurden ebenfalls geschwärzt, dagegen blieb das Tartrat und Oxyd unzersetzt. Zersetzt werden ferner Kaliumplatinbromid, Ammoniumplatinchlorid, Quecksilberoxyd, -jodid, -oxychlorid, dagegen blieben Eisenoxyd, Kaliumchlorat, Quecksilberchlorür und -chlorid, Natriumthiosulfat unverändert. Kaliumchlorat, das rein unzersetzt blieb, lieferte, gemengt mit Silbernitrat, merkliche Mengen Chlorsilber. In den Fällen, wo deutliche Reaction bemerkt wurde, handelt es sich um endothermische Reactionen, und somit ist gezeigt, dafs zur Unterstützung derselben rein mechanische Energie ebensowohl zu dienen vermag, wie Licht, Wärme und Elektricität. *Bs.*

W. Meyerhoffer. Ueber eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen[2]. — Der Verfasser beschäftigt sich mit Gleichgewichtserscheinungen der wässerigen Lösungen von zwei Doppelsalzen des Kupferchlorids und Tetraäthylammoniumchlorids: des Cupribitetraäthylammoniumchlorids [$CuCl_2 . 2 N(C_2H_5)_4 Cl$] und des Pentacupribitetraäthylammoniumchlorids [$5 CuCl_2 . 2 N(C_2H_5)_4 Cl$]. Ersteres ist bei niedrigen Temperaturen in Berührung mit Wasser beständig; bei 15,5° geht es

---

[1] Phil. Mag. **36**, 351—354. — [2] Monatsh. Chem. **14**, 165—175.

bei Gegenwart von Kupferchlorid in das Pentasalz über. Das Pentasalz wird von 31,9° an in Berührung mit Wasser beständig. Aus diesen Daten werden dann die Gleichgewichtserscheinungen der verschiedenen gesättigten Lösungen entwickelt. Löslichkeitsbestimmungen werden nicht ausgeführt. Unbestimmt wurde auch der Temperaturpunkt gelassen, bei welchem das Cupribitetraäthylammoniumchlorid allein in das Pentasalz übergeht, und derjenige, bei welchem diese Umwandlung bei Gegenwart von Aethylammoniumchlorid stattfindet. Einen Temperaturpunkt, wie in dem betrachteten Fall 31,9°, bei welchem ein System mit niedrigerer Phasenzahl aufhört oder beginnt, schlägt der Verfasser vor, nicht als multiplen, sondern als Systempunkt zu bezeichnen; diese Punkte treten namentlich bei Gleichgewichten von reciproken Salzpaaren in Wasser auf. Bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Systemen von Doppelsalzen stellt der Verfasser folgenden Satz auf: Existiren von zwei gleichionigen Salzen bei einer Temperatur n Doppelsalze, so bilden dieselben nebst ihren Componenten bei dieser Temperatur mindestens $(n + 1)$ und höchstens $(2n + 1)$ gesättigte und stabile Lösungen von verschiedener Zusammensetzung. *Br.*

A. C. van Rijn van Alkemade. Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen [1]). — Die graphische Veranschaulichung verschiedener Gleichgewichtszustände vom Standpunkt der Thermodynamik wird vom Verfasser in der Weise ausgeführt, dafs in einem Coordinatensystem als Abscisse das Mengenverhältnifs der einzelnen Phasen, als Ordinate deren freie Energie (die Function ζ von Gibbs) eingetragen wird. Durch diese Behandlung werden einzelne Folgerungen der thermodynamischen Theorie der Anschauung näher gebracht. *Br.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandtheile mit festen Phasen: Componenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt [2]). — Die rein theoretische Untersuchung des Verfassers, die sich an eine ähnliche Arbeit von van Rijn van Alkemade (Zeitschr. physik. Chem. **11**, 289) anschliefst, behandelt die im Titel erwähnten Gleichgewichte vorwiegend auf graphischem Wege. Eine Uebersicht der erhaltenen Resultate ist wegen der Complicirtheit der Verhältnisse nur an der Hand von Zeichnungen möglich. *Br.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 289—327. — [2]) Daselbst **12**, 359—389.

J. K. van der Heide. Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat. [Schönit und Kaliumastrakanit[1]).] — Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen das von van der Heide aufgefundene Doppelsalz: $(SO_4)_2MgK_2 4H_2O$ (Kaliumastrakanit) entsteht, mufste festgestellt werden, was aus den beiden Einzelsalzen wird, falls dieselben in beliebigen Mengenverhältnissen bei Gegenwart wechselnder Mengen Wasser zusammengebracht werden. Die untere Temperaturgrenze für den Untersuchungsbereich war — 4,5°, der kryohydratische Punkt beider Salze. Bei — 3° treten die beiden Sulfate unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu Schönit zusammen: $MgK_2(SO_4)_2 6.H_2O$, oder umgekehrt zerfällt Schönit hier unter Wasseraufnahme in die beiden Sulfate $MgSO_4$ $7H_2O$ und K_2SO_4, was aus der Erniedrigung der Gefriertemperatur im Laufe der Zeit an einer Schönitlösung beobachtet werden konnte. Das Magnesiumsulfat verliert bei 48,2° 1 Mol. Krystallwasser, bei Gegenwart von Schönit aber bei 47,2°, was der Fähigkeit des letzteren, Wasser zu entziehen, zugeschrieben werden mufs. Bei 72° bildet sich aus dem Schönit der Kaliumastrakanit bei Gegenwart von Magnesiumsulfathexahydrat, bei 92° bei Gegenwart von Kaliumsulfat. Die Temperatur von 102° ist der Siedepunkt einer an Kaliumastrakanit und Sulfat gesättigten Lösung, 103° der Siedepunkt einer Lösung von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfathexahydrat. Bei 106° bildet sich bei Anwesenheit von Kaliumastrakanit der Kieserit, $MgSO_4 . H_2O$. Weil letzterer von der Untersuchung ausgeschlossen werden sollte, war hiermit 106° als obere Grenze der Experimente gegeben. Alle die vorstehend erwähnten Umwandlungen wurden aus der Volumänderung im Petroleumdilatometer constatirt. Es wurden ferner die vollständigen Löslichkeitscurven festgestellt 1. von Schönit bei Anwesenheit von Kaliumsulfat, 2. von Kaliumastrakanit neben Kaliumsulfat, 3. von Schönit und Magnesiumsulfatheptahydrat, 4. von Schönit und Magnesiumsulfathexahydrat, 5. von Kaliumastrakanit und Magnesiumsulfathexahydrat. Alle diese Resultate wurden in einer graphischen Darstellung vereinigt, die ein vollständiges Bild über das Verhalten beider Doppelsalze giebt und die Voraussagung sämmtlicher Krystallisationsresultate gestattet, speciell für den Schönit, das bis jetzt einzige Doppelsalz, dessen Existenzbedingungen beim Arbeiten im offenen Gefäfse allseitig bestimmt sind. *R.*

F. A. H. Schreinemakers. Graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Componenten[2]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 416—430. — [2]) Daselbst **11**, 75—109.

— Schreinemakers hat früher[1]) das Gleichgewicht zwischen PbJ_2, KJ und H_2O eingehender studirt und dabei eine neue graphische Darstellung für das Verhalten eines Systems von drei Körpern gegeben. Aus derselben lassen sich nun einige weitere allgemeine Schlüsse ziehen und er betrachtet deshalb näher folgende für die Theorie der Doppelsalzbildung wichtige Fälle: 1. die Aenderung des Systems bei Erwärmung oder Abkühlung einer Lösung in Berührung mit einer seiner Componenten oder dem Doppelsalze; 2. bei der Concentrirung oder Verdünnung bei constanter Temperatur; 3. beim Mischen von Doppelsalz und Wasser; 4. beim Hinzufügen einer Componente zur Lösung bei constanter Temperatur; 5. die Umsetzung des Doppelsalzes in ein anderes, wenn sich mehr als ein Doppelsalz bilden kann. Ein näheres Eingehen auf die Darlegungen ist ohne detaillirte Wiedergabe der mathematischen Entwicklungen und der graphischen Darstellungen nicht möglich. *R.*

F. A. H. Schreinemakers. Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen mit oder ohne Doppelsalzbildung[2]). — Der Verfasser zeigt, dafs es für eine Lösung von zwei Salzen in Wasser eine ganze Reihe von Temperaturen giebt, wo die Lösung mit Eis und dem einen der beiden Salze in Gleichgewicht ist; dagegen giebt es — wenn keine Doppelsalzbildung eintritt — nur einen kryohydratischen Punkt, wo neben Eis die beiden Salze als Bodenkörper erscheinen, die ganze Lösung also homogen erstarrt. Dieser Temperaturpunkt mufs nun, wie vom Verfasser gezeigt wird, tiefer liegen als die kryohydratischen Temperaturen, die den beiden Salzen einzeln entsprechen. So z. B. liegt die kryohydratische Temperatur einer Chlorkaliumlösung bei — 10,7°, einer Kaliumnitratlösung bei — 2,6°, einer Lösung, die beide Salze enthält, bei — 11,4°. Für wenig lösliche Salze läfst sich der obige Satz auch aus der Ionentheorie ableiten. Für den Fall, dafs die beiden Salze ein Doppelsalz bilden können, giebt es eine Reihe von kryohydratischen Temperaturen, wo entweder Eis und das eine Salz, oder Eis und das andere Salz, oder schliefslich Eis und Doppelsalz als Bodenkörper auftreten; ferner giebt es zwei kryohydratische Punkte, wo wir es mit drei Bodenkörpern zu thun haben: in dem einen Eis, eins von den Salzen und Doppelsalz, in dem zweiten Eis, Doppelsalz und das andere Salz. Der Verfasser zeigt nun, dafs die kryohydratische Temperatur einer Lösung im Gleich-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 9, 57. — [2]) Daselbst 12, 73—93.

gewicht mit dem Doppelsalz und einer seiner Componenten niedriger ist wie die kryohydratische Temperatur einer Lösung mit dieser Componente allein. Ferner gilt für den Fall, dafs das Doppelsalz zersetzlich ist: von den beiden kryohydratischen Temperaturen, die dem Gleichgewichte des Doppelsalzes mit je einer Componente entsprechen, ist diejenige die niedrigere, wo sich mit dem Doppelsalz zusammen die Componente absetzt, welche sich beim Lösen des Doppelsalzes für sich in Wasser nicht abscheidet. Für den Fall, dafs das Doppelsalz ohne Zersetzung löslich ist, gilt der Satz, dafs die kryohydratische Temperatur einer Lösung in Gleichgewicht mit Doppelsalz und einer seiner Componenten niedriger ist, als die kryohydratische Temperatur einer reinen Lösung des Doppelsalzes allein. Der Fall eines zersetzlichen Doppelsalzes wurde experimentell am Bleijodid-Jodkalium, $PbJ_2 . JK . 2H_2O$, der Fall eines ohne Zersetzung in Wasser löslichen Doppelsalzes am Kupferammoniumsulfat, $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, geprüft. *Br.*

W. Kurilow. Die Dissociationsspannung als Kriterium der Individualität chemischer Verbindungen [1]). — Von den Ammoniumsalzen, die fähig sind, Ammoniak zu absorbiren und dabei in den flüssigen Zustand überzugehen, hat der Verfasser das Nitrat und das Bromid in Bezug auf die Dampfspannungen des absorbirten Gases untersucht und eine geradlinige Abnahme der Tension mit abnehmendem Ammoniumgehalt der Salze gefunden. Wenn sich dann aus der homogenen Flüssigkeit festes Salz abzuscheiden beginnt, so wird die Dampfspannung constant:

bei	0°	für	1 Mol.	NH_4NO_3	+ 1,6	Mol. NH_3	. . . .	364 mm
„	— 105,°	„	1 „	NH_4NO_3	+ 1,7	„ NH_3	. . . .	240 „
„	0°	„	1 „	NH_4Br	+ 2,69	„ NH_3	. . . .	639 „

Gehen endlich diese gesättigten Lösungen in anscheinend homogene feste Stoffe über, was für das erste Salz bei 0° und der Zusammensetzung $NH_4NO_3 + 0,4\,NH_3$ eintritt, so behält die Dissociationsspannung nicht einen constanten Werth, sondern nimmt bei weiterem Ammoniakverlust ab. Beim NH_4Br sinken die Werthe von 639 mm bis 362, wo eine neue Phase constanter Zusammensetzung — nach der mitgetheilten Curve bei $NH_4Br . NH_3$ — aufzutreten scheint. *St.*

M. Bodenstein und V. Meyer. Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze [2]). — Die Reactionen in gas-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, II, 170—192; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 697. — [2]) Ber. 26, 1146—1159.

förmigen Systemen verlaufen gewöhnlich so schnell und so vollständig in einem Sinne, dafs ihr näheres Studium mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Die Vereinigung von Jod und Wasserstoff macht allein eine Ausnahme, indem sie sich als umkehrbare Reaction darstellt. In höheren Temperaturen wird nämlich einerseits aus den Elementen Jodwasserstoff gebildet, andererseits wird aber auch der reine Jodwasserstoff in seine Bestandtheile zerlegt. Die erste Aufgabe, die Bodenstein und Meyer sich stellten, war die Ermittelung des Gleichgewichtszustandes, bei dem beide Reactionen Halt machen in verschiedenen Temperaturen. Es kamen zur Verwendung: Dampfbäder von siedendem Schwefel (448°), siedendem Reten (394°), Quecksilber (350°) und Diphenylamin (310°). Das Massenverhältnifs zwischen dem im Gleichgewichtszustande vorhandenen Jodwasserstoff und den Antheilen an unverbundenem Joddampf und Wasserstoff erwies sich als abhängig von der Temperatur, war aber im Einklang mit der theoretischen Forderung das nämliche, gleichviel ob es durch Bildung oder durch Zersetzung von Jodwasserstoff erreicht war. Im zweiten Theile der Arbeit prüften Bodenstein und Meyer die aus dem Massenwirkungsgesetz hergeleitete Formel für den zeitlichen Verlauf bei der Reaction. Dieselbe konnte so gut bestätigt werden, als bei der Schwierigkeit der Versuche und der daraus resultirenden Unsicherheit der Zahlen zu erwarten war. *R.*

M. Bodenstein. Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze [1]). — In Fortsetzung der gemeinsam mit V. Meyer begonnenen Untersuchung stellte Bodenstein zunächst fest, dafs das gewöhnlich behauptete Vorhandensein einer unteren Temperaturgrenze bei etwa 180° für die Vereinigung von Jod und Wasserstoff den Thatsachen nicht entspricht. Wie von der Theorie verlangt wird, war bereits bei 100° eine, wenn auch geringe, so doch deutliche Umsetzung zu constatiren. Weiterhin wurden ausführlichere Messungen über die Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Der nach dem Massenwirkungsgesetz geforderte Einflufs einer Druckänderung auf das Gleichgewicht konnte in befriedigender Weise festgestellt werden. *R.*

De Sanderval. Sur un phénomène de dissociation du chlorure de sodium, chauffé en présence d'une paroi de terre poreuse [2]). — Durch Erhitzung von Chlornatrium in einer Atmosphäre von trockener Luft erfolgt eine Entbindung von Chlor. Man

---

[1]) Ber. 26, 2603—2611. — [2]) Compt. rend. **116**, 641.

kann das zeigen, indem man ein poröses Rohr innerhalb eines weiten Porcellanrohres erhitzt. Kochsalz befindet sich in dem ringförmigen Raume zwischen dem porösen Rohre und dem Porcellanrohre. Das Chlor diffundirt in das Innere des porösen Rohres; der Procefs wird nur durch die Verschlackung des porösen Cylinders unterbrochen. *Bdl.*

G. Hüfner. Ueber die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung[1]). — Frühere Beobachtungen schienen ergeben zu haben, dafs beim Oxyhämoglobin das Verhältnifs von Concentration und Extinctionscoëfficienten kein constantes sei, sondern mit der Concentration abnehme, was auf einen Zerfall gröfserer Molekülcomplexe hätte deuten können. Hüfner's neue spectrophotometrische Untersuchung von Chromalaun, Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin ergiebt aber die völlige Constanz dieses Verhältnisses. Die Dissociation des Oxyhämoglobins erfolgt in freies Hämoglobin und freien Sauerstoff und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand je nach dem Druck des Sauerstoffs über der Lösung her. Die aus der hierfür aufgestellten Formel berechneten Werthe stimmen ziemlich gut mit der Beobachtung überein. Auf diesen Zerfall und die Diffusion des freien Sauerstoffs durch die dünnen Gefäfswände führt Hüfner die Sauerstoffübertragung im Organismus zurück. Versuche, den Vorgang mit einer Membran aus vegetabilischem Pergament nachzuahmen, mifslangen, wahrscheinlich wegen zu grofser Dicke der Membran und anderweitigem Verbrauch des freien Sauerstoffs. *Bs.*

H. le Chatelier. Sur la dissociation du plombate de chaux[2]). — An Stelle des Baryumsuperoxyds ist von Kafsner das Calciumplumbat für die Fabrikation von Sauerstoff vorgeschlagen worden. Le Chatelier mifst nun die Dissociationsspannungen dieser Verbindung bei verschiedenen Temperaturen und findet dieselben niedriger als beim Baryumsuperoxyd, so dafs zur Erzielung gleichen Sauerstoffdruckes beim Calciumplumbat höhere Temperaturen angewandt werden müssen. Diesem zweifellosen Uebelstande stehen dagegen Vortheile insofern gegenüber, als beim Plumbat die Bindung des Sauerstoffs leichter erfolgt und die Luft nicht erst von Wasserdampf und Kohlensäure befreit zu werden braucht. *Bs.*

A. Blümcke. Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen[3]). — Im Anschlufs an frühere Abhandlungen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 794—804. — [2]) Compt. rend. 117, 109—110. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 645—656.

über das gleiche Thema (Zeitschr. physik. Chem. 9, 3, 323 und 11, 145) stellt Blümcke zunächst einige dort untergelaufene Irrthümer und unzutreffende Annahmen richtig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Gleichgewichtszuständen von Gemengen aus Salpeter und Kalihydraten. Ein näheres Eingehen auf die erhaltenen Resultate scheint bei deren Complicirtheit in Kürze und ohne die figürlichen Darstellungen unthunlich. *R.*

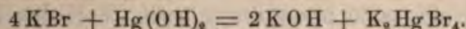
Mejer Wildermann. Ueber cyklische Gleichgewichte[1]. — Als im Begriff des chemischen Gleichgewichtes enthalten, stellt W. Ostwald den Satz auf: „Zwei Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die einzeln mit einem dritten im Gleichgewichte sind, sind auch unter einander im Gleichgewichte.“ Dem experimentellen Nachweis dieses Satzes ist die vorliegende Arbeit gewidmet. Als ein System, welches den experimentellen Anforderungen entsprach, wurde Brom und Wasser gewählt, die sich gegenseitig nur wenig lösen, denselben wurden dann Stoffe, wie Bromkalium, Bromwasserstoff, zugesetzt, die sich reichlich in Wasser, dagegen wenig in Brom lösen. Ebenso wurde das System Brom und concentrirte Schwefelsäure untersucht. Der Partialdruck des Broms wurde mit einem geeigneten Apparate auf bequeme Weise gemessen. Nach den Ergebnissen der Untersuchung ist der obige Ostwald'sche Satz als durchaus bestätigt anzusehen. Scheinbare Abweichungen können auftreten: 1. wenn der eingeführte fremde Stoff auf die im Lösungsmittel gelösten Molekeln der anderen Lösungsmittel einwirkt; 2. wenn der gelöste Stoff die active Masse des Lösungsmittels stark ändert. *Bs.*

St. Bugarszky. Studien über chemische Gleichgewichtszustände[2]. Erste Mittheilung. — Das Mercurihydrat setzt sich mit Bromkalium im Sinne der Gleichung um: $2\,KBr + Hg(OH)_2 = 2\,KOH + HgBr_2$. Unter der Annahme, dafs festes $Hg(OH)_2$ zugegen, die active Masse desselben in der Lösung also constant zu setzen ist, stellt Bugarszky die Formel des Massenwirkungsgesetzes auf $\frac{p-\xi}{\xi^2} = Const$, wo p die anfängliche Concentration des Bromkaliums, ξ die Menge der Umsetzungsproducte bezeichnet. [Die Formel ist fehlerhaft, indem die Substanzen, die mit 2 Mol. zur Reaction beitragen, durch das Quadrat ihrer Concentrationen vertreten sein müfsten. Der richtige Ausdruck wäre $\frac{(p-\xi)^2}{\xi^3}$. Der Ref.] Die Berechnung verschiedener experimentell festgestellter Gleich-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 407—425. — [2]) Daselbst, S. 668—675.

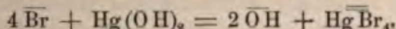
gewichtszustände konnte die Formel nicht bestätigen und Bugarszky glaubt den Grund hierfür in der Vernachlässigung der elektrolytischen Dissociation der Salze suchen zu müssen. Er giebt mit Berücksichtigung des Dissociationsgrades α des $HgBr_2$ der Formel die Gestalt $\frac{p-\xi}{\xi^2}\frac{1}{\alpha} = Const.$ Da α nicht bekannt ist, so benutzt Bugarszky seine Versuchsresultate umgekehrt zur Berechnung dieser Gröfse. Er findet, dafs mit grofser Annäherung gilt $\alpha = v^{1,225}$, wo v das Verdünnungsvolumen ausdrückt. Auf die jedenfalls sehr wesentliche Beeinflussung des Dissociationsgrades α durch die Gegenwart von wechselnden Mengen des Bromkaliums wird keine Rücksicht genommen. *R.*

St. Bugarszky. Studien über chemische Gleichgewichtszustände[1]). Zweite Mittheilung. — Von H. Jahn brieflich aufmerksam gemacht, dafs die Reaction höchst wahrscheinlich durch Bildung eines complexen Salzes complicirt wird, ändert Bugarszky das Reactionsschema um in:



$$4\,KBr + Hg(OH)_2 = 2\,KOH + K_2HgBr_4.$$

Die in Frage kommende Ionenumsetzung wäre:



$$4\,\bar{Br} + Hg(OH)_2 = 2\,\bar{O}H + Hg\bar{\bar{Br}}_4.$$

Mit Beibehaltung der alten Beziehungen wird die Formel des Massenwirkungsgesetzes hier:

$$\frac{(p-2\,\xi)^4}{\xi^2 \cdot \frac{\xi}{2}} = Const.$$

Diese Beziehung wurde durch die Versuchsergebnisse gut bestätigt, auch wenn die Anfangsconcentrationen der Umsetzungsproducte nicht mehr $= 0$ waren, wie bisher stets angenommen wurde, sondern bestimmte Werthe erhielten. *R.*

W. Nernst. Die Betheiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reactionen[2]). — Die Frage ist schon häufig berührt worden, besonders in der gegenwärtig gerade lebhaften Discussion über die Existenz von Hydraten in den wässerigen Salzlösungen. Unter Vermeidung jeglicher Hypothese fafst Nernst alles das zusammen, was wir über das vorliegende Problem auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der thermodynamischen Principien aussagen können. Das erstere Gesetz lehrt uns zunächst, dafs, wenn das Lösungsmittel in verhältnifsmäfsig grofsem Ueberschusse

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 223—229. — [2]) Daselbst 11, 345—351.

vorhanden ist, seine active Masse bei constanter Temperatur als nahezu constant angesehen werden kann. Wenn man also eine beliebige Substanz in Wasser auflöst, so mufs der Procentsatz der hydratisirten Moleküle von der Concentration unabhängig sein. Es ist demnach unstatthaft, Veränderungen in der Constitution einer Lösung durch Bildung oder Zerfall der Hydrate mit zunehmender Verdünnung erklären zu wollen. Eine einfache thermodynamische Betrachtung giebt uns ferner den Satz, dafs die active Masse des Lösungsmittels seinem Dampfdrucke proportional ist. Da nun letzterer durch geringe Zusätze nur unbedeutend geändert wird, so führt uns dies wiederum auf das oben erwähnte Princip von der Constanz der activen Masse des Lösungsmittels. Als experimentellen Beweis für denselben zieht Nernst die Resultate einer gemeinsam mit C. Hohmann ausgeführten Untersuchung über die Anlagerung von Säuren an Amylen heran. Es ergab sich hierbei, dafs der in Amylenlösung umgewandelte Bruchtheil der Säure im Sinne obiger Regel innerhalb weiter Grenzen von der Amylenmenge nahe unabhängig war. Weil der Zusatz dritter indifferenter Substanzen den Dampfdruck des Lösungsmittels herabsetzt, so wird auch die active Masse desselben hierdurch verringert. Es ergab sich in der That, dafs Zusätze von Chloroform oder Benzol zum Amylen die erwähnte Umsetzung desselben mit Säuren beeinträchtigten. Ein sehr wichtiger Fall, in welchem das Wasser als Lösungsmittel sich an der Reaction betheiligt, ist die sogenannte hydrolytische Dissociation, d. h. der Zerfall eines Salzes in Säure und Basis. Nernst stellt die hierfür gültigen Gleichungen auf, welche die gesammten Erscheinungen der Hydrolyse zum Ausdruck bringen und die Berechnung der Constanten des hydrolytischen Zerfalls gestatten, sofern die Dissociationsconstanten der Basis, der Säure, des Salzes und des Wassers bekannt sind. Der Satz, den Nernst an früherer Stelle[1]) bewiesen hat: „Wenn man die Gleichgewichtsconstante einer in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaction und die Theilungscoëfficienten der reagirenden Molekülgattungen gegenüber einer zweiten Phase kennt, so vermag man den Gleichgewichtszustand jener Reaction auch in dieser Phase anzugeben", erfährt durch obige Betrachtungen insofern eine Erweiterung, als nunmehr auch die Lösungsmittel zu den reagirenden Molekülgattungen gehören dürfen, nur übernimmt die Rolle des Theilungscoëfficienten je nach Umständen der Dampfdruck oder die Löslichkeit. Nernst ist

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8, 110.

der Ansicht, dafs hiermit erschöpft ist, was die Thermodynamik über den Einflufs des Mengenverhältnisses bei constanter Temperatur auf den chemischen Gleichgewichtszustand in Systemen zu lehren vermag, die aus beliebig vielen, im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Phasen combinirt sind, wenn nur in jeder einzelnen Phase entweder alle Substanzen in geringer räumlicher Concentration (d. h. gasförmig) oder aber einer in sehr grofser Concentration (d. h. als Lösungsmittel) und die übrigen im Zustande sehr geringer Concentration (d. h. verdünnter Lösungen) vorhanden sind. *R.*

Svante Arrhenius. Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen [1]). — Nachdem sich aus den Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit stark dissociirter Elektrolyte ergeben hatte, dafs die danach berechneten Werthe des Dissociationsgrades völlig unzuverlässig sind, hat Noyes behauptet, dafs sich mit Hülfe von Löslichkeitsversuchen der Dissociationsgrad sehr genau feststellen lasse, so dafs demnach die Leitfähigkeit hier kein richtiges Mafs für den Dissociationsgrad abgebe. Arrhenius weist nun durch Versuche nach, dafs die nach Noyes' Methode erhaltenen Dissociationsgrade gleich oder noch gröfser sind als die elektrolytisch bestimmten, während nach Noyes das Gegentheil der Fall sein sollte. Es zeigt sich demnach, dafs das Massenwirkungsgesetz bei den stark dissociirten Elektrolyten versagt und die von Noyes herangezogenen Erklärungsversuche für die abweichenden Werthe aus der Leitfähigkeit gegenüber den Resultaten aus der Löslichkeitsbestimmung wird unnöthig; aufserdem aber ist die von Noyes behauptete Betheiligung des Wassers an der Elektrolyse im directen Widerspruch zu zahlreichen Versuchen und zum Massenwirkungsgesetz. *Bs.*

A. A. Noyes erklärte in einer Notiz über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen [2]) den von Arrhenius [1]) aufgestellten Satz, dafs die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit wenig löslicher Salze keinen Mafsstab für den Grad der elektrolytischen Dissociation bilde, für noch unbewiesen; Arrhenius geht nämlich irrthümlicher Weise von der Annahme aus, alle binären Salze besäfsen gleiche Dissociationsconstanten, während die letzteren nach seinen Versuchen nicht unbedeutende Abweichungen zeigen. Weitere Untersuchungen sind also erforderlich. *Wy.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 391—402. — [2]) Daselbst 12, 162—166.

Arthur A. Noyes. Ueber die Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen[1]). — Verfasser zeigt, dafs das von Trevor (Zeitschr. physik. Chem. 10, 32) erhaltene merkwürdige Resultat, dafs bei sauren Salzen schwacher Säuren die Dissociation (in Bezug auf H-Ionen) dem Volum proportional ist, nicht, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, dem Massenwirkungsgesetz widerspricht, sondern eine directe Folge desselben ist. In der Lösung eines sauren Salzes MHA (M = Metall, A = Säurerest) existiren nämlich die Moleküle MHA, H_2A und M_2A, ferner die Ionen $M^{\cdot}$, HA', $H^{\cdot}$ und A''; in verdünnten Lösungen sind MHA und M_2A in verschwindend kleiner Menge vorhanden. Dann ergiebt eine einfache Rechnung, dafs

$$ck = \frac{(k + m + H)H^2}{m - H},$$

wo H die Concentration der H-Ionen, m die Menge des gelösten Salzes, c und k die Dissociationsconstanten in den Gleichungen

$$c\,[HA'] = [H^{\cdot}]\,[A'']$$
$$k\,[H_2A] = [H^{\cdot}]\,[AH']$$

bedeuten. Ist die Menge der H-Ionen im Verhältnifs zur Gesammtmenge des gelösten Salzes sehr gering — und das ist bei Trevor's Versuchen der Fall —, so ergiebt sich die einfachere Formel:

$$ck = \frac{(k + m)\,H^2}{m},$$

und für den Fall, dafs die Säure schwach, d. h. k klein ist, wird $H = const.$, was Trevor's Versuche beweisen. Für stärkere Säuren, wo k neben m nicht vernachlässigt werden kann, mufs die Dissociation nicht dem Volumen proportional, wie bei schwachen Säuren, sondern langsamer zunehmen. Auch damit stimmen die Beobachtungen von Trevor überein. Verfasser berechnet weiter aus Trevor's Versuchen die Constante c für die Dissociation

$$HR' = H^{\cdot} + R''$$

bei verschiedenen zweibasischen Säuren, und findet die Constante um so kleiner, je näher die Carboxylgruppen zu einander stehen, was mit einer früher von Ostwald ausgesprochenen Vermuthung übereinstimmt. Durch Einführung fremder Gruppen wird bei diesen zweibasischen Säuren die Abspaltung des ersten und zweiten Wasserstoffatoms in gleicher Weise beeinflufst. *Br.*

W. Ostwald. Die Dissociation des Wassers[2]). — Kohlrausch hat für das bisher am schlechtesten leitende Wasser die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 495—500. — [2]) Daselbst, S. 521—528.

specifische Leitfähigkeit 0,25 . 10^{-10} bei 18° festgestellt. Wenn dieser Werth nicht von Verunreinigungen herrührt, müfste danach im reinen Wasser die Concentration der Wasserstoff- und der Hydroxylionen $0,6 \times 10^{-6}$ sein. Das ist jedenfalls nur ein oberer Grenzwerth, da eben leitende Verunreinigungen nicht ganz auszuschliefsen sind. Auf anderem Wege läfst sich die Dissociation des Wassers durch Untersuchung der Hydrolyse bestimmen. Einen dritten Weg bietet die Untersuchung einer Kette Platin, Wasserstoff | Säure | Salz | Base | Platin, Wasserstoff. Diese Kette müfste nach der osmotischen Theorie eine unendlich grofse elektromotorische Kraft besitzen, wenn in der Lösung der Base gar keine Wasserstoffionen vorhanden wären. Da aber die Kette eine elektromotorische Kraft von etwa 0,7 Volt besitzt, läfst sich daraus die Menge der Wasserstoffionen berechnen, die neben einer bestimmten Menge Hydroxylionen in einer wässerigen Lösung vorhanden sein können. Das Product aus den Concentrationen der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen ist die Dissociationsconstante des Wassers. Nach dem noch ungenauen Werthe 0,7 berechnet sich die Concentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen im reinen Wasser zu etwa 0,9 . 10^{-6}, d. h. 0,9 g Wasserstoffionen sind in einer Million Liter Wasser vorhanden. Denselben Werth ergiebt die Säure-Alkalikette von Becquerel, in der der gelöste Luftsauerstoff den Wasserstoff vertritt. Die Erhöhung der elektromotorischen Kraft von Oxydationsmitteln durch Säuren und von Reductionsmitteln durch Basen, welche Bancroft[1]) festgestellt hat, führt auch zahlenmäfsig zu demselben Ergebnifs. *Bdl.*

G. Bredig. Die Dissociation des Wassers[2]). — Aus dem Gleichgewicht zwischen Wasser und Anilinacetat bei der Hydrolyse des letzteren hat Arrhenius auf Grund der Walker'schen Leitfähigkeitsmessungen das Verhältnifs $K_3 : K_4$ der Dissociationsconstanten des Wassers und des Anilins zu 28 500 berechnet. Um hieraus die Constante des Wassers zu erhalten, war es nöthig, diejenige des Anilins in wässeriger Lösung zu bestimmen. Bredig führte zu diesem Zwecke eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen aus, welche für die gesuchte Constante K_4 im Mittel den Werth 11 . 10^{-9} ergaben. Durch Einsetzen derselben wird die Constante des Wassers $K_3 = 39 . 10^{-14}$. Die Concentration der Ionen im Liter Wasser beträgt demnach: 0,6 . 10^{-6} gr. Aeq., was mit den Werthen übereinstimmt, die auf principiell ganz verschiedenen anderen Wegen erhalten wurden. *R.*

[1]) JB. f. 1891. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 829—831.

J. J. A. Wijs. Die Dissociation des Wassers[1]). — Zunächst wird festgestellt, dafs Wasser auch ohne Zusatz von Basen oder Säuren auf Ester verseifend wirkt. Eine sterilisirte Methylacetatlösung, durch eine Spur Alkali und Lackmus blau gefärbt, wird sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit bemerkt man den Eintritt einer sauren Reaction, wodurch feststeht, dafs auch in der vollkommen neutralen Flüssigkeit Verseifung stattfindet. Es ist nun anzunehmen, dafs die Verseifung nur durch den in Ionen gespaltenen Theil des Wassers herbeigeführt wird. Und zwar ist die geringe katalytische Wirkung der Wasserstoffionen gegenüber der verseifenden Wirkung der Hydroxylionen zu vernachlässigen. Es wird also die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch reines Wasser untersucht. Es ergab sich, dafs pro Stunde bei 11° der Bruchtheil 0,0000024 von in sterilisirtem Wasser gelöstem Methylacetat zersetzt wird. Und da diese Zersetzung der Anzahl freier Hydroxylionen proportional sein mufs, so folgt aus der Thatsache, dafs bei Gegenwart von einem g-Hydroxylion im Liter die 207fache Menge von Methylacetat zersetzt werden würde, die Concentration des Hydroxylion im Wasser zu:

$$\frac{0{,}0000024}{207} = \text{circa } 0{,}1 \times 10^{-7}\text{-normal.}$$

Ostwald hat aus der durch Kohlrausch bestimmten Leitfähigkeit des bis dahin reinsten Wassers eine obere Grenze von $0{,}6 \times 10^{-6}$ berechnet und mit Hülfe der elektromotorischen Kraft der Gasketten $0{,}23 \times 10^{-6}$ als nicht zu klein bezeichnet. *C.*

J. J. A. Wijs. Die Dissociation des Wassers[2]). (Zweite Mittheilung.) — Die genaue Ueberlegung der Verhältnisse in der ersten Mittheilung ergeben die Nothwendigkeit der Existenz eines Minimums der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch Wasser. Die Verseifung erfolgt zunächst fast ausschliefslich durch die Wirkung der im Wasser vorhandenen Hydroxylionen. Bei dem Vorgange aber bildet sich Essigsäure, die elektrolytisch gespalten ist. Nun mufs nach dem Massenwirkungsgesetz das Product der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen constant sein. Durch das Anwachsen der Concentration der Wasserstoffionen wird also die der Hydroxylionen zurück gedrängt. So erklärt sich die anfängliche Verlangsamung der Verseifungsgeschwindigkeit. Nun besitzen aber auch die Wasserstoffionen die Fähigkeit der Verseifung, wenn auch in bedeutend geringerem Mafse als die Hydroxylionen; der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit durch

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 492—494. — [2]) Daselbst **12**, 514—523.

Säuren und Alkalien lehrt nämlich, dafs die ersteren etwa 1400 mal so langsam verseifen als die letzteren. Die Geschwindigkeit erreicht also mit abnehmender Hydroxylionenconcentration ein Minimum, von dem an sie durch die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen der Essigsäure wieder ansteigen mufs. Die in der Arbeit ausführlich durchgeführte mathematische Analyse ergiebt, dafs das Minimum an dem Punkte liegen mufs, wo die Concentration der Wasserstoffionen 1400 mal so grofs ist, wie die der Hydroxylionen. Die Minimal- und die Anfangsgeschwindigkeit ergeben ein constantes Verhältnifs. Bei den Versuchen wurde zur Bestimmung der kleinen Quantitäten von Essigsäure, die in Betracht kommen, die Methode der elektrischen Leitfähigkeit benutzt. Die gefundene Leitfähigkeit konnte ohne merklichen Fehler als völlig von Essigsäureionen herrührend angesehen werden. Es zeigte sich das von der obigen Betrachtung geforderte Ergebnifs: Die Reactionsgeschwindigkeit nahm zuerst ab, erreichte ein Minimum und stieg dann wieder an. Die Geschwindigkeit beim Minimum wurde zur Berechnung der Dissociation des Wassers benutzt. Diese ergab sich zu:

$$e_0 = 1{,}2 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$ *C.*

Richard Pribram. Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze[1]). — Es wurde das Drehungsvermögen neutraler und saurer Salze in Lösungen untersucht, die aus einer Lösung von 0,2 g Weinsäure in 100 ccm Wasser durch Neutralisation hergestellt waren. Während das Drehungsvermögen α_D der Weinsäurelösung 0,0898 ist, war das Drehungsvermögen der neutralen Salzlösungen des Lithiums, Ammoniums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums und Thalliums: 0,231, 0,261, 0,242, 0,232, 0,242, 0,228 und 0,1906. Für die sauren Salze betrug das Drehungsvermögen α_D bei Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Thallium: 0,1665, 0,1606, 0,1719, 0,17,85, 0,1699. Es gilt also die Regel von Oudemann für alle Salze mit Ausnahme des Thalliumsalzes angenähert. Für wechselnde Concentrationen des neutralen Thalliumtartrats ergaben sich folgende Drehungsvermögen:

	0,7417	4,9619	14,060	27,230 Gewichtsproc.
α_D	0,1906	0,6801	1,1291	1,6336
$[M]_D$	47,50	25,30	14,87	12,65

Bdl.

C. H. Bothamley. Notiz über die Vertheilung von sauren und alkalischen Radicalen in einer Calcium, Magnesium, Carbonate

[1]) Monatsh. Chem. 14, 739—745.

und Sulfate enthaltenden Lösung und über die Zusammensetzung von Mineralwässern[1]). — Daraus, daſs aus einer Lösung von Calciumbicarbonat und Magnesiumsulfat oder Calciumsulfat und Magnesiumdicarbonat enthaltenen Lösungen beim Verjagen der Kohlensäure immer Calciumcarbonat fällt, glaubt der Verfasser schlieſsen zu dürfen, daſs das Radical HCO_3 in einer solchen Lösung vorwiegend an Calcium gebunden sei, das Radical SO_4 vorwiegend an Magnesium. Sogar die therapeutische Wirkung der Wässer glaubt der Verfasser zum Beweis seiner Ansicht heranziehen zu können. *Bdl.*

J. und S. Wiernik. Wie sollen Analysen von Salzsoolen und Kochsalz ausgeführt und berechnet werden?[2]). — Die Verfasser beschäftigen sich mit der Frage, in welcher Weise man bei Soolen und Kochsalz die einzelnen Basen und Säuren (deren Gesammtmenge man durch die Analyse erfährt) unter einander vertheilen soll; dabei richten sie ihr Augenmerk nur auf die Hauptbestandtheile des Kochsalzes und der Soolen: Magnesium, Natrium, Calcium einerseits, Chlor und Schwefelsäure andererseits. Bis dahin verfuhr man in dieser Beziehung wesentlich auf drei Weisen: erstens (Verfasser nennen dies die Magnesiumsulfatregel) bindet man die Schwefelsäure zuerst an Kalk, dann an Magnesia; bleibt noch Schwefelsäure, so ist sie an das Natron, bleibt noch Magnesia, so ist sie an das Chlor zu binden; nach der zweiten Methode (Verfasser bezeichnen es als Chlormagnesiumregel) wird zunächst alle Magnesia an Chlor gebunden und alle Schwefelsäure an Kalk; das übrig bleibende Chlor und die übrig bleibende Schwefelsäure werden dann an das Natrium gebunden; die dritte Methode schlieſslich (die von den Verfassern Halbirungsregel genannt wird) beruht auf einer Combination der beiden ersten: es wird angenommen, daſs Magnesia in Soolen und Kochsalz zur Hälfte an Chlor, zur Hälfte an Schwefelsäure gebunden ist, und es wird daher zunächst die Hälfte der Magnesia an Chlor gebunden, dann der Kalk an Schwefelsäure und die noch übrig bleibende Schwefelsäure an Magnesia. Die Verfasser zeigen nun an mehreren Beispielen, zu wie verschiedenen Resultaten die Berechnung der Analysen nach diesen drei Regeln führt; die beiden ersteren halten sie, weil auf nicht unanfechtbaren Thatsachen beruhend, überhaupt für falsch, die dritte hat insofern etwas für sich, als sie das Vorkommen aller möglichen Salze berücksichtigt. Die von den Verfassern vorgeschlagene Berech-

[1]) Chem. News 67, 191. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 93, S. 43—47.

ungsmethode beruht auf der Löslichkeit des Magnesiumchlorids in absolutem Alkohol und auf der Möglichkeit, dieses Salz auf diese Weise quantitativ von den anderen Bestandtheilen der Soolen zu trennen. Eine Sooleprobe dampft man zu diesem Zweck ein und zieht durch drei- bis viermaliges Ausschütteln mit je 150 bis 200 ccm absoluten Alkohol das ganze Chlormagnesium aus (Kochsalz wird nach dem Trocknen direct mit Alkohol ausgezogen.) Im Auszug bestimmt man das Magnesium und Chlor, andererseits in einer zweiten Probe der ursprünglichen Soole (resp. des Kochsalzes) das gesammte Magnesium, Chlor, Calcium und Schwefelsäure. Daraus läfst sich dann ein vollständiger Einblick in die Vertheilung der Salzsäure und Schwefelsäure auf die drei Basen erhalten. Die Verfasser glauben, dafs sich die richtige Zusammensetzung der Soolen und des Kochsalzes auf diese Weise ermitteln läfst. Zum Schlufs machen sie noch darauf aufmerksam, dafs beim Fortschreiten der Siedeoperation die Soolen eine Zunahme des Gehaltes an allen drei Sulfaten zeigen. *Br.*

Reactionsgeschwindigkeit.

Maurice Meslans. Sur les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique[1]). — Es war dem Verfasser gelungen, bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Alkohols Aether der Flufssäure nachzuweisen. In der vorliegenden Mittheilung werden Bestimmungen der Esterificationsgeschwindigkeit mitgetheilt. Constanten dafür werden nicht berechnet. In einem Gemisch aus 2 Mol. Flufssäure mit 1 Mol. Alkohol war bei 100° nach sechs Stunden gar kein Ester gebildet worden, bei 140° nach vier Stunden 1,8, bei 170° nach vier Stunden 18 und bei 190° nach vier Stunden 36,2 Thle. Ein Ueberschufs von Alkohol ist nachtheilig insofern dabei fast gar kein Aethylfluorid entsteht. Das liegt daran, dafs durch den Ueberschufs des Alkohols das primär gebildete Aethylfluorid sofort unter Bildung von Aethyläther und Entbindung von Flufssäure frei wird. Dagegen befördert ein Ueberschufs von Flufssäure die Esterification und verhindert die Bildung des Aethyläthers. Die Esterificationsgeschwindigkeit wird durch Wasserzusatz vermindert. Die Esterbildung erfolgt aber auch noch bei 220°, wenn auf 1 Mol. Flufssäure 3 Mol. Wasser vorhanden sind. *Bdl.*

[1]) Compt. rend. **117**, 853—856.

W. Nernst und C. Hohmann. Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen[1]). — Nachdem Menschutkin beim Studium der Esterbildung aus Säuren und tertiären Alkoholen den Zerfall des Esters auch in Säure und ungesättigtem Kohlenwasserstoff entdeckt hatte, hat Konowaloff diesen Gleichgewichtszustand untersucht, war aber zu einer unrichtigen Gleichung gelangt, welche zunächst von Nernst und Hohmann richtiggestellt wird. Die vorliegende Reaction ist namentlich auch deswegen von Interesse, weil die Reactionsgeschwindigkeit derselben durch die frei gewordene Säure beschleunigt wird, also eine autokatalytische Reaction vorliegt. Nernst und Hohmann verfolgen nun die Amylesterbildung bei Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure, Trichlormilchsäure, Benzoësäure und Salicylsäure, wobei sich die für den vorliegenden Gleichgewichtsfall abgeleitete Gleichung durchaus bestätigt findet. Die Anwendung der Gleichung wird auch durch die Molekulargewichtsbestimmung von Ester und Säure in Amylenlösung gerechtfertigt. Was die katalytische Beschleunigung der Reaction durch die freie Säure anbetrifft, so wird der Nachweis geführt, dafs dieselbe wahrscheinlich den geringen Mengen von Doppelmolekeln der Säure zuzuschreiben ist, damit steht auch im Einklang, dafs der Reactionsverlauf in Benzol wesentlich stärker beschleunigt ist; denn im Benzol sind die Säuren stärker polymerisirt. Die Reihenfolge der Säuren in Bezug auf ihre Reactionsfähigkeit ist dieselbe, wie die ihrer Dissociationsconstanten. Aus der Verschiebung des Gleichgewichtszustandes mit der Temperatur wird dann noch die Reactionswärme berechnet. *Bs.*

R. W. Wood. Einwirkung von Neutralsalzen auf Säuren[2]). — Der Invertirungsprocefs der Stärke durch Diastase ist, wie Duggan[3]) früher nachgewiesen hat, ein vorzüglicher Indicator für die Anwesenheit geringer Mengen eines freien Alkalis oder einer Säure, indem der Vorgang hierdurch fast vollständig zum Stillstand gebracht wird. Eigenthümliche Verhältnisse constatirte Duggan nun insofern, als der Zusatz von Neutralsalzen die hemmende Wirkung ihrer entsprechenden Säuren aufhebt, und er schlofs daraus, dafs diese Salze freies Alkali enthalten müfsten. Im Falle des Natriumacetats fand er z. B., dafs 0,06 g (2 Aeq.) Essigsäure durch 0,02 g (1 Aeq.) Natriumhydroxyd unwirksam gemacht wurden, während unter anderen Umständen die noch freie Essig-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 352—390. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 663—670. — [3]) Daselbst 8, Nr. 3.

säure (1 Aeq.) den Proceſs vollständig aufgehalten hätte. Wood erklärt nun die hemmende Wirkung der Säuren und Alkalien im Anschluſs an die moderne Lösungstheorie aus der Anwesenheit freier H- oder OH-Ionen. Daſs die Neutralsalze die Dissociation der Säuren zurückdrängen und so deren Wirkung herabsetzen, bietet dann nichts Ueberraschendes mehr. Um seine Anschauungsweise durch Versuche zu stützen, hat er die Versuche von Duggan wiederholt. Auf Reinheit der Stärke (Arrow-Root) und der Diastase wurde natürlich groſser Werth gelegt. Es kamen in jedem Falle 2 g Stärke zur Verwendung, die mit 5 ccm kaltem Wasser aufgerührt und dann in 75 ccm siedendem Wasser gelöst wurden. Die Menge der Diastase betrug bei allen Versuchen 0,0100 g; dieselbe wurde mit 10 ccm Wasser versetzt und auf 55° erhitzt. Der Stärkelösung wurde die entsprechende Menge Alkali oder Säure zugegeben und nachdem sie gleichfalls auf 55° abgekühlt war, die Diastase. Nach 40 Minuten wurde die Reaction durch Zusatz von 2 ccm einer 10 proc. NaOH-Lösung unterbrochen und der Zuckergehalt wurde nach Fehling titrimetrisch bestimmt und auf Maltose umgerechnet. Die Alkalilösung, welche dem Versuchsglase zugesetzt wurde, hatte eine solche Concentration (0,8 g im Liter), daſs durch 1 ccm derselben die Stärkelösung einen Normalgehalt von 0,01 erhielt. Es ergab sich nun folgende Beziehung zwischen dem Alkaligehalt und der Ausbeute an Maltose:

NaOH-Lösung in ccm	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	1,5	2
Maltose	0,739	0,674	0,639	0,616	0,508	0,454	0,235	0,107	0,077

Die geringsten Zusätze von Alkali zeigen also schon eine deutliche Wirkung, während eine Lösung von Phenolphtaleïn erst bei Lösungen von 0,005 Mol. (also 0,5 ccm entsprechend) brauchbar ist. Die Säuren sind weniger wirksam. Die entsprechenden Zahlen für Zusätze von Essigsäure und Trichloressigsäure sind folgende:

Essigsäurelösung in ccm	0	0,5	0,75	1	1,5	2	3	4	5	7,5	10	20
Maltose . .	0,739	0,800	0,874	0,855	0.820	0,785	0,636	0,481	0,320	0,248	0,197	0,128

Trichloressigsäurelösung in ccm	0,3	0,5	0,7	1	1,2	1,5	2
Maltose	0,785	0,874	0,835	0,810	0,639	0,359	0,185

Aus den Zahlen geht hervor, dafs ein geringer Säurezusatz zunächst eine Beförderung der Umsetzung hervorruft, und zwar hat dies nach Wood's Vermuthung seinen Grund darin, dafs eine alkalische Verunreinigung der Stärke zunächst neutralisirt wird. Hierfür spricht auch, dafs die verzögernde Wirkung der Säure bei demselben ganz bestimmten Molekulargehalte eintritt, unabhängig von der Stärke der Säure. Bei weiterem Zusatz von Säure kommt ein Einflufs von deren Dissociationsgrad dann allerdings sehr stark zum Ausdruck. Bei starken Säuren (z. B. Dichloressigsäure und Trichloressigsäure) erwies sich die Wirkung als sehr abhängig von der Temperatur. Die günstigsten Bedingungen für die Umwandlung einer reinen Stärkelösung erhält man durch Erhitzen bis auf 55°. Bei Säurezusatz liegt diese Temperatur des maximalen Umsatzes aber weit tiefer, so dafs es den Anschein hat, als ob die hemmende Wirkung der Säure mit steigender Temperatur schneller wächst als die Inversionskraft der Diastase. Die Versuche über den Einflufs der Neutralsalze auf die Säuren leiden ebenfalls an dem Fehler, dafs in Folge mangelhafter Versuchsanordnung nicht genügende Constanz der Temperatur erreicht werden konnte. Wood sieht daher von einer Discussion der erhaltenen Zahlen vorläufig ab und verschiebt dieselbe, bis sorgfältigere Versuche zuverlässigeres Material beigebracht haben. *R.*

George Lemoine. Études de dynamique chimique sur la décomposition de l'acide oxalique par les sels ferriques sous l'influence de la chaleur[1]. — Die sehr umfangreiche Arbeit ist der erste Theil einer gröfseren Untersuchung über die Wirkung des Lichtes auf die Reaction zwischen Oxalsäure und Ferrichlorid; zum Studium derselben mufs nämlich zunächst erst der Verlauf der Reaction bei alleiniger Einwirkung von Wärme in allen Einzelheiten bekannt sein und diesem Zwecke soll die vorliegende Untersuchung dienen. Die Eintheilung derselben ist die folgende: Cap. I: Versuchsanordnung und quantitative Bestimmungen. Cap. II: Reaction von Lösungen von Oxalsäure und Ferrichlorid in äquivalenten Mengen. Cap. III. Reaction von Lösungen von Oxal-

[1]) Ann. chim. phys. 30, 289—395.

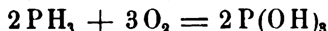
säure und Ferrichlorid bei Ueberschufs eines der Reagentien. Cap. IV: Reaction von Lösungen von Oxalsäure und Ferrichlorid bei Gegenwart verschiedener Fremdkörper. Cap. V. Zersetzung von Ferrioxalatlösungen durch die Wärme [rein oder bei Gegenwart anderer Substanzen]. Cap. VI. Reaction der Oxalsäure mit anderen Ferrisalzen. Cap. VII. Thermochemische Untersuchung des Ferrioxalats, Ferrichlorids und der Mischungen von Oxalsäure und Ferrichlorid. Cap. VIII: Allgemeine Zusammenfassung und Interpretation der insgesammt beobachteten Erscheinungen. *Bs.*

K. Ikeda. Ein einfacher Versuch, betreffend chemische Kinetik [1]). — In eine mit feuchter Luft gefüllte Flasche wird ein um einen Glasstab gegossener Phosphorstab eingeführt und es wird mit Hülfe eines Manometers die Druckänderung in der Flasche bei constanter Temperatur abgelesen. Der Verfasser giebt an, dafs die Zahlen ziemlich genau den für eine monomolekulare Reaction erforderten Verlauf zeigen. Es ist

$$\frac{1}{t} \log . \frac{a}{a-x} = k$$

ziemlich gut constant. Auch als die Reaction durch Zuflufs von Wasser bei constantem Gasvolumen erfolgte, erwies sich der entsprechende Ausdruck constant. *Bdl.*

H. J. van de Stadt. Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff [2]). — Da bei einigen Oxydationsvorgängen die Abnahme in der Concentration des einwirkenden Sauerstoffs eine Beschleunigung der Reactionsgeschwindigkeit herbeiführt, werden die Verhältnisse beim Phosphorwasserstoff als eines typischen Beispiels dieser merkwürdigen Thatsache studirt. Wenn bei geringem Druck 2 Vol. Phosphorwasserstoff mit 3 Vol. Sauerstoff gemengt werden, so geht die Oxydation nach Gleichung



$$2\,PH_3 + 3\,O_2 = 2\,P(OH)_3$$

vor sich. Bringt man unter ähnlichen Bedingungen aber die Reagentien langsam zusammen, so verläuft sie nach Gleichung $PH_3 + O_2 = PO_2H + H_2$. Bei der langsamen Oxydation finden beide Vorgänge statt. Die Reactionsgeschwindigkeit liefs sich nicht in der gewünschten Genauigkeit ermitteln. Den eintretenden Explosionen geht aber keine Beschleunigung der Reactionsgeschwindigkeit voraus, so dafs deren Ursache nicht in der Druckverminderung gesucht werden darf. Feuchtigkeit ist für die

[1]) Journ. of the College of Science, Univ. Japan 6, 43; Ref.: Naturw. Rundsch. 8, 552—554. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 322—332.

Reaction hinderlich. Ganz trockene Gase treten unter sofortiger Entflammung zusammen. *v. Lb.*

D. M. Kooij. Ueber die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs[1]). — Verfasser verfolgt die Reactionsgeschwindigkeit des Zerfalles von Phosphorwasserstoffgas bei Temperaturen von 310 bis 512°. Das Gas wurde aus Jodphosphonium, das nach der Baeyer'schen Methode gewonnen war, hergestellt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsconstanten von der Temperatur befindet sich mit der Theorie in ausreichender Uebereinstimmung. *Bs.*

A. Mitscherlich. Ueber den Verbrennungspunkt[2]). — Es wurde der Entzündungspunkt des Knallgases in einem cylindrischen Verbrennungsrohr von 4,2 mm innerem Durchmesser bestimmt. Er liegt bei 674° und ist unabhängig von der Bereitungsweise des Knallgases, von Lichtwirkungen und Wärmewirkungen vor dem Verbrennungspunkt und von der Bewegung des Gases. In einer zweiten Mittheilung[3]) über denselben Gegenstand wird gezeigt, dafs unter sonst gleichen Bedingungen die Lage des Verbrennungspunktes abhängig ist von der Form und den Dimensionen des Explosionsgefäfses. Bei Atmosphärendruck liegt der Verbrennungspunkt in einer Kugel von 24,6 mm innerem Durchmesser bei 619°, in einer Kugel von 4,7 mm bei 665°, in einem cylindrischen Rohr bei 709° Wurde der Druck verringert, so fiel der Entzündungspunkt, und zwar proportional der Druckverminderung. Er betrug z. B. in der Kugel von 24,6 mm bei 365 mm Druck 545°. Versuche, bei denen der Druck über Atmosphärendruck gesteigert wurde, ergaben eine Erhöhung des Entzündungspunktes, doch sind die bisher dafür erhaltenen Zahlen noch nicht einwandsfrei. *Bdl.*

Victor Meyer. Ueber die Explosionstemperaturen von Gasgemischen[4]). — Im Anschlufs an die erste Mittheilung von Mitscherlich berichtet der Verfasser, dafs er gemeinsam mit Münch (siehe unten) weitere Versuche über den Einflufs der Bewegung auf die Explosionstemperatur des Knallgases und anderer Gasgemische angestellt hat. Bei der Explosion des Chlorknallgases zeigten sich sehr erhebliche Unterschiede in der Explosionstemperatur, deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte. *Bdl.*

Victor Meyer und A. Münch. Ueber ein exactes Verfahren zur Ermittelung der Entzündungstemperatur brennbarer Gas-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 155—161. — [2]) Ber. 26, 160—164. — [3]) Daselbst, S. 399—403. — [4]) Daselbst, S. 428—429.

gemische[1]). — Es wurde bei diesen Versuchen die Temperatur im Momente der Explosion durch das von Victor Meyer angegebene Luftthermometer bestimmt, wobei die Messung auf der Verdrängung der Luft durch Chlorwasserstoff beruht. Dabei befand sich das Gefäſs, in dem die Explosion erfolgt, in der Kugel des Luftthermometers, wodurch gröſsere Sicherheit dafür gegeben ist, daſs das Gas auch wirklich die Temperatur des Thermometers hat. Ruhende Gasgemische konnten nicht angewandt werden. Es wurde aber der Einfluſs verschiedener Geschwindigkeit des bewegten Gases untersucht. Trocknen des Gases mit Chlorcalcium ändert die Explosionstemperatur nicht. Im Mittel von 38 Versuchen liegt die Explosionstemperatur bei 650°, schwankt aber auch bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen zwischen 620 und 680°. Die Entzündungstemperatur wird nicht beeinfluſst durch die Aenderung der Stromgeschwindigkeit oder durch die Einführung von Glassplittern und Seesand in das Gefäſs. Wurde Platin als Blech oder Draht eingeführt, so konnte niemals Explosion herbeigeführt werden, da nur stille Vereinigung eintritt. Die Entzündungstemperatur ist von der Gröſse des Explosionsraumes unabhängig, sofern nicht dieser zu klein ist, weil dann der Eintritt der Explosion nicht scharf erkannt werden kann oder diese ganz ausbleibt. Es wurden auch andere explosive Gasgemische untersucht. Kohlenoxydknallgas gab meist stille Vereinigung und nur in drei Fällen Explosionen, bei 636, 785 und 814°. Auch bei Schwefelwasserstoff zeigte sich stille Vereinigung. Dasselbe war beim Methan der Fall, bei dem nur in zwei Fällen, bei 656 und 678°, Explosion erfolgte. Bessere Resultate ergaben die anderen Kohlenwasserstoffe. Es lagen die Explosionstemperaturen für Aethan bei 605 bis 622°, Aethylen bei 577 bis 590°, Acetylen bei 509 bis 515°, Propan bei 545 bis 548°, Propylen bei 497 bis 511°, Isobutan bei 545 bis 550°, Isobutylen bei 537 bis 548°, Leuchtgas bei 647 bis 649°. Die mehrfache Kohlenstoffbindung erniedrigt die Explosionstemperatur. In der homologen Reihe Methan, Aethan, Propan sinkt die Explosionstemperatur bei steigendem Kohlenstoffgehalt. *Bdl.*

Franz Freyer und Victor Meyer. Ueber die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische[2]). — Bei einer Untersuchung über die Entzündungstemperatur des Wasserstoffknallgases hatte sich ergeben, daſs die Explosion in strömendem Gase weniger leicht, d. h. erst bei höherer Temperatur eintrat als in ruhendem

---

[1]) Ber. 26, 2421—2432. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 28—37.

Gase in zugeschmolzenen Kugeln. Um diese Erscheinung weiter zu studiren, wurden auch die Entflammungspunkte feuchter Mischungen von Sauerstoff mit Methan, Aethan, Aethylen, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff bestimmt, aufserdem der des Chlorknallgases. In allen Fällen wurde wiederum die Erniedrigung der Explosionstemperatur im strömenden Gase beobachtet. Es wird alsdann untersucht, ob der erhöhte Druck, unter dem ruhende eingeschmolzene Gemische sich befinden, die Ursache der Erscheinung sein könne. Dies kann aber nicht der Fall sein, da auch offene Kugeln mit ruhendem Gas bei niedrigerer Temperatur explodirten. Die Verfasser suchen daher die Erklärung der Erscheinung in der Bildung von Wirbeln, welche sich in ruhendem und strömendem Gase verschiedenartig ausbilden. Referent ist eher der Ansicht, dafs einfach der Umstand, dafs in strömendem Gase die Wandschichten fortwährend erneuert werden, zur Erklärung ausreicht, indem die Reactionsbeschleunigung doch in der durch die Wände zugeführten Wärmeenergie ihre Ursache hat und bei stetigem Wechsel der Wandschicht keine genügende Reactionsgeschwindigkeit hervorbringen kann. *Bs.*

A. Vuaflart. Die freiwillige Entzündung von öligen Lumpen[1]). — Verfasser versuchte die Frage zu lösen, ob die Selbstentzündung mit Fett getränkter Lumpen zurückzuführen sei auf eine Oxydation der Fettstoffe, von denen man annimmt, dafs sie viel leichter vom Sauerstoff angegriffen werden, als Mineral- und Theeröle. Es wurden Leinöl, Mineralöl und Theeröl für sich und in Gemischen mit einander bei 35 bis 38° in mit Sauerstoff gefüllten Cylindern aufbewahrt, und es zeigte sich in der That, dafs, während die beiden letzteren Oele den Sauerstoff nur sehr langsam absorbiren, Leinöl es sehr schnell thut (z. B. nach 14 Tagen waren 63 Vol. Sauerstoff absorbirt). Es zeigte sich auch, dafs eine Beimischung von Mineralöl und Theeröl zum Leinöl dessen Oxydation nur wenig verzögert, und dafs die durch Fette verursachte Selbstentzündung durch Zusatz dieser Substanzen nicht verhütet werden kann. *Br.*

L. Häpke[2]) besprach die Ursachen der Selbstentzündung und deren Verhütung, indem er eine Uebersicht einiger früheren Berichte über die Selbstentzündungen und Mittel dagegen lieferte. Er hält die Selbstentzündung von nasser Baumwolle, die so viel-

[1]) J. Pharm. Chim. 27, 19—21; Ref.: Chem. Centr. 93, I, 376. — [2]) Chemikerzeit. 17, 916.

fach behauptet worden ist, für ausgeschlossen und ganz unmöglich. *Gr.*

Ed. Hanausek. Selbstentzündung der Seide [1]). — Verfasser berichtet über einen Fall, wo zehn Stück Seidengarn à 25 m, theils aus Floretseide, theils aus Bouretteseide bestehend, die aus der Trockenkammer entnommen und nicht mehr aufgewickelt, sondern auf den Tisch der Wickelmaschine in Haufen geworfen waren, einen Brand verursacht hatten. Die oben liegenden Stücke des Garnhaufens waren nur theilweise verbrannt, während in der Mitte alles verkohlt war. Verfasser glaubt den Brand darauf zurückzuführen, dafs die in feuchtem Zustande auf einen Haufen gelegten Garne durch ihre Schwere (das Stück hatte ein Gewicht von 8 kg) eine chemische Veränderung erlitten, wobei Wärme frei wurde, die die Verkohlung veranlafste. *Tr.*

Harold D. Dixon. La décomposition des mélanges gazeux par le chlore [2]) (Druckfehler wohl für choc). — Der Verfasser füllte zunächst ein langes, zur Schlange aufgewundenes Bleirohr, welches am Ende in ein geschlossenes Glasrohr ausging, mit Acetylen und prefste dann in den äufsersten Theil ein Gemisch von Acetylen und Sauerstoff, welches durch einen elektrischen Funken zum Explodiren gebracht wurde. Die Explosion pflanzte sich in das Acetylen fort, war aber nicht vollständig und zeigte in dem gläsernen Ende der Röhre keine Flamme. Das übrig gebliebene Acetylen (?) explodirte in einem zweiten Versuch nicht. Versuche in anderer Form bestätigten dies. Es schied sich dabei an den Wänden der Explosionsgefäfse Kohle ab. Bei Acetylen und Schwefelkohlenstoff ging die Zersetzung zwar explosionsartig vor sich, erreichte aber an einer bestimmten Stelle ein Ende, was von der Natur des Gases und anderen Bedingungen abhing. *v. Lb.*

Heinrich Biltz. Ueber Sprengstoffe [3]). — Biltz hat Versuche angestellt, um zu erklären, warum einerseits die meisten Sprengstoffe für sich allein unvollständig verbrennen resp. explodiren, und warum sie andererseits zur völligen Verbrennung resp. Explosion eines sog. Initialkörpers bedürfen. Nach seinen Versuchen beruht die erste Erscheinung darauf, dafs diese Sprengstoffe schlechte Leiter ihrer eigenen Explosion sind; die zweite Erscheinung darauf, dafs durch die Anfangsexplosion eine gleichmäfsige, plötzliche Erschütterung der übrigen Moleküle hervor-

[1]) Dingl. pol. J. **288**, 190. — [2]) Monit. scientif. **7**, 894—895. — [3]) Ber. **26**, 1378—1383.

gerufen wird, so dafs dieselben nun heftig und vollständig explodiren. *Ldt.*

R. E. Hughes. Die katalytische Wirkung des Wassers[1]. — Im Anschlufs an seine früheren Versuche[2] über die Einwirkung des trockenen Schwefelwasserstoffgases auf getrocknete Blei-, Cadmium- und Arsensalze führte Hughes einige weitere Untersuchungen über die Abhängigkeit einiger Reactionen von der Anwesenheit eines gewissen Feuchtigkeitsgehaltes aus. Er fand, dafs Silberchlorid selbst im intensiven Sonnenlichte nicht geschwärzt wird, wenn alle Feuchtigkeit abgeschlossen ist. Die Färbung tritt aber sofort ein, wenn atmosphärische (feuchte) Luft Zutritt findet. Mit Jodkaliumlösung getränktes Papier wird im Lichte nur gebräunt, wenn es feucht wird, eine zweite nothwendige Bedingung ist freilich auch die, dafs der Sauerstoff (resp. das Ozon) der Luft zugegen ist und das Jod im Jodkalium verdrängen kann. Einige weitere Versuche hatten die Einwirkung von getrocknetem Salzsäuregas auf Silbernitrat zum Gegenstand. Es ergab sich, dafs bei Abwesenheit von Wasserdampf nur ganz minimale Spuren des Silbernitrats in Chlorid umgewandelt wurden. Anders freilich lagen die Verhältnisse beim Mangansuperoxyd. Hier geschah die Einwirkung des absolut trockenen Salzsäuregases in gleicher Weise. wenn Wasser vorhanden war und wenn dies sorgfältigst vermieden wurde. In „inactiven" Lösungsmitteln, z. B. in wasserfreiem Aether oder in Benzol, wurde aufgelöstes Silbernitrat durch eingeleiteten Salzsäuredampf auch in der Wärme nur spurenweise gefällt. Erheblichere Niederschläge von Silberchlorid wurden in alkoholischer Lösung erhalten und eine vollständige Fällung trat schon bei einem ganz minimalen Wasserzusatz ein. Quecksilberchlorid wurde in seiner Lösung in absoluten Alkohol durch trockenes Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, was mit den früheren Versuchen von Hughes in Uebereinstimmung ist, nur ein geringer grüngelber Niederschlag fiel aus, der möglicher Weise aus einer Doppelverbindung zwischen dem Chlorid und Sulfid des Quecksilbers bestand. Beim Zusatz von einer Spur Wasser nahm er sofort eine tiefschwarze Farbe an. Auch zwischen Chlorwasserstoffgas und Ammoniak fand bei Abwesenheit jeglicher Feuchtigkeit keine Umsetzung statt. Sofort trat dieselbe — durch weifse Nebel angezeigt — aber ein, wenn feuchte Luft mit dem Gemisch in Berührung kam. (Worauf diese katalytische Wirkung des Wassers zurückzuführen ist, giebt Hughes nicht an. Es sei des-

---

[1]) Phil. Mag. **35**, 531—534. — [2]) Daselbst **33**, 471.

halb darauf hingewiesen, dafs nicht alle die erwähnten Fälle auf der durch Wasser bewirkten Dissociation der reagirenden Stoffe beruhen. Der Fall der Umsetzung zwischen Chlorwasserstoff und Ammoniak ist höchst wahrscheinlich durch die Bildung einer Zwischensubstanz aus Wasser und den Componenten des reagirenden Gemisches zu erklären; d. Ref.) *R.*

V. H. Veley. The inertness of quicklime[1]). — Gebrannter Kalk absorbirt Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, ebenso auch Calciumhydrat. Fügt man jedoch zu dem Hydrat noch 10 Proc. freies Wasser, so steigt die Absorption auf das Vierfache. Trockne Kohlensäure wird von CaO bei 300° nur wenig, bei 350° stärker und bei 420° fast völlig absorbirt, schweflige Säure bei 300° wenig, bei 352° mehr; bei höherer Temperatur tritt Reaction, $4 CaSO_3 = 3 CaSO_4 + CaS$, ein. Stickoxyde werden nicht absorbirt. *v. Lb.*

V. H. Veley. The inertness of quicklime. II. The interaction of chlorine on quicklime[2]). — Trocknes Chlor wirkt unter 300° auf gebrannten Kalk nicht ein, während bei höherer Temperatur ein Theil des Sauerstoffs durch das Chlor ersetzt wird. *Bdl.*

H. Brereton Baker. The influence of moisture in promoting chemical action[3]). — Der Verfasser hat früher gezeigt, dafs Kohle, Schwefel, Phosphor und ähnliche Stoffe in trocknem Sauerstoff erhitzt werden können, ohne zu verbrennen. Es wurden Versuche über die Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf trocknes Ammoniak gemacht. Das Ammoniak wurde zuerst über frisch gebranntem Kalk und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet, ohne dabei von letzterem absorbirt zu werden. Chlorwasserstoff wurde zuerst durch Schwefelsäure, dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet. *Beim Vermischen der Gase trat keine Bildung* von Chlorammoniumdämpfen ein und es zeigte sich auch keine Contraction. Eine Spur feuchter Luft bewirkt sofort den Eintritt der Reaction. Bei völligem Ausschlufs von Wasser reagirt Schwefeltrioxyd nicht mit Kalk, Baryumoxyd oder Kupferoxyd. *Beim Mischen von trocknem Stickoxyd mit trocknem Sauerstoff bilden sich keine braunen Dämpfe.* *Bdl.*

W. Ramsay. Note on the combination of dry gases[4]). — Gelegentlich der Versuche von Baker macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs er in Gemeinschaft mit S. Young schon im Jahre 1886 (Philos. Transact. 1886, I, 89; JB. 1886, 233) gezeigt

---

[1]) Chem. News 67, 238. — [2]) Daselbst 68, 266. — [3]) Daselbst 67, 263. — [4]) Daselbst, S. 298.

hat, dafs die Vereinigung von trocknem Ammoniak mit trocknem Chlorwasserstoff nur äufserst langsam erfolgt. Stickoxyd und Sauerstoff dagegen vereinigen sich nach seinen Versuchen auch bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid; daraus folgt, dafs entweder dieses Trockenmittel nicht alle Feuchtigkeit entfernt, oder dafs auch andere Substanzen ähnlich dem Wasserdampf beschleunigend auf die Vereinigung von Gasen wirken. *Br.*

Robert Otto. Zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart von Wasser [1]). — Verfasser zeigt an einigen von ihm beobachteten Beispielen die wichtige Rolle, welche das Wasser für das Zustandekommen vieler chemischer Reactionen spielt. Die Verwandlung des Benzolsulfochlorids durch Zinkstaub in benzolsulfinsaures Zink und Chlorzink, die ganz analoge Reaction mit Natriumamalgam, ferner mit Toluolsulfochlorid und anderen Sulfochloriden, die Ueberführung des Benzoldisulfoxyds durch Zink oder Natriumamalgam in sulfinsaures Salz und Phenylmercaptid, und die Ueberführung des Phenyldisulfids in Phenylmercaptid — alle diese Reactionen verlaufen nur bei Gegenwart von Wasser, dessen Menge übrigens klein sein kann. Die Rolle, die das Wasser hierbei spielt, liefs sich nicht aufklären. Die Annahme, dafs die Metalle (Zn oder Na) auf das Wasser unter Bildung von Metallhydroxyd und Wasserstoff zersetzend einwirken, und der nascente Wasserstoff die Sulfochloride, Disulfoxyde und Disulfide unter Chlorwasserstoff- resp. Schwefelwasserstoffentwicklung in die Sulfinsäuren und Merkaptane überführt, die dann mit dem Metallhydroxyd das betreffende Salz bilden und Wasser regeneriren — diese Annahme scheint nicht zutreffend zu sein, da durch nascenten Wasserstoff allein (aus trockner Chlorwasserstoffsäure und Zink- oder Magnesiumspähnen) — bei Ausschlufs von Wasser — Sulfochloride und Disulfoxyde nicht reducirt werden. Die Reduction von Benzolsulfochlorid durch Schwefelwasserstoff zu Phenylpolysulfureten erfordert auch die Anwesenheit von Wasser. *Br.*

W. H. Pendlebury and Mrs. Mac Killop. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat [2]). — In einer Lösung von Kaliumchlorat, die, mit Salzsäure versetzt, gewisse Zeit gestanden hatte, wurde der Gehalt an Stoffen, die aus Jodkalium Jod frei machten, bestimmt. Gleichzeitig wurden aus einer Lösung von gleicher Zusammensetzung durch einen Luftstrom die oxydirenden Gase in eine andere Jodkaliumlösung geleitet. Es ergab sich,

---

[1]) Ber. 26, 2050—2053. — [2]) Chem. News 68, 267.

dafs durch den Luftstrom nur ein Theil der oxydirenden Stoffe entfernt wurde. Es wird nicht angegeben, wie grofs dieser Theil war. Stellt man eine Lösung, die längere Zeit im zerstreuten Lichte aufbewahrt worden war, in directes Sonnenlicht, so nimmt die Menge der durch den Luftstrom überführbaren oxydirten Gase ab, im Dunkeln nimmt sie dann wieder zu. *Bdl.*

H. E. Armstrong. Ueber die Einleitung chemischer Umsetzungen [1]). — Es wird eine Reihe von Thatsachen erwähnt, aus denen hervorgehen soll, dafs eine chemische Reaction nur zwischen „Elektrolyten", d. h. zwischen geladenen Ionen erfolgen kann. So setzt reiner Sauerstoff sich mit reinem Wasserstoff nicht um, weil darin keine Ionen vorhanden sind. Erst die Gegenwart eines fremden Stoffes, der Ionen im vorhandenen Wasser bildet, kann die Explosion auslösen. Die zur Einleitung der Umsetzungen oft günstige Anwesenheit von Verunreinigungen findet so allerdings eine plausible Erklärung. Die Frage jedoch, ob diese Auslösung des Umsatzes durch fremde Stoffe unumgänglich nöthig ist, wird nicht beantwortet. Armstrong schlägt einige Experimente vor, welche die Lösung derselben anbahnen könnten. *R.*

G. Vulpius. Ueber eine kleine chemische Betrachtung [2]). — Zur Darstellung von Seifenspiritus wird Olivenöl mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung in bestimmten Verhältnissen im Laufe eines halben Tages acht- bis zehnmal tüchtig durchgeschüttelt. Verfasser berichtet, dafs die Verseifung des Oels auch auf die Weise erreicht werden kann, wenn man das Gemisch nach dem ersten Schütteln längere Zeit (etwa vier Wochen) stehen läfst, oder auch ganz ohne zu Schütteln die beiden Flüssigkeitsschichten längere Zeit in Ruhe an einer mäfsig breiten Fläche sich berühren läfst. Dabei nimmt der Verfasser an, dafs bei dieser Berührung neben der wahrnehmbaren chemischen Arbeit noch eine Lockerung des Gefüges der Oelmoleküle bis tief in die Oelschicht hinein stattfindet; auch das Schütteln macht die Oeltheilchen dem Angriff des Alkalis zugänglicher. *Br.*

Raoul Pictet. Essai d'une méthode générale de Synthèse chimique [3]). — Der Verfasser weist zunächst darauf hin, wie lückenhaft die bisherigen Kenntnisse der die chemischen Synthesen beherrschenden Gesetzmäfsigkeiten sind, und spricht die Ueberzeugung aus, dafs eine auf rein mechanischer Grundlage beruhende Auffassung sämmtlicher chemischer und physikalischer

---

[1]) Chem. News **67**, 286—287. — [2]) Pharm. Centr.-H. **34**, 233—235; Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 1075. — [3]) Arch. ph. nat. **28**, 397—409.

Vorgänge in erster Linie dazu berufen ist, einen Einblick in diese Gesetzmäfsigkeiten zu verschaffen. Eine rein mechanische Auffassung aller Vorgänge verlangt zunächst, dafs alle Definitionen und Begriffe (wie z. B. Temperatur, Cohäsion, Leitfähigkeit u. s. w.) auf die Grundbegriffe der Mechanik (Raum, Zeit, Kraft, ferner Arbeit, Masse, Geschwindigkeit) zurückgeführt werden. Im Folgenden wird der Versuch gemacht, Wärme und Temperatur durch mechanische Grundbegriffe auszudrücken. Der Verfasser nimmt an, dafs aufser der Anziehung zwischen materiellen Theilchen noch eine solche zwischen Materie und Aether (von denen alle materiellen Theilchen umhüllt sind) existirt, und dafs es einen Zustand giebt, wo die einzelnen kleinsten Theilchen (Atome und Moleküle), aus denen jeder Körper besteht, in Folge der gleichzeitigen Wirkung dieser zwei Anziehungskräfte sich weder anziehen, noch abstofsen, also in absoluter Ruhe verharren werden. Dasselbe gilt auch für heterogene Theilchen zweier Körper. Es ist dies der Zustand, der dem absoluten Temperaturnullpunkt entspricht. Führen wir dem Körper Energie zu, so fangen die einzelnen Theilchen an um die Lage, die sie beim Nullpunkt besitzen, Schwingungen auszuführen; die Schwingungen werden gegen gewisse Anziehungskräfte ausgeführt und besitzen eine gewisse Amplitude. Das Product beider — über alle Theilchen integrirt, giebt uns den Energieinhalt des Körpers, den wir seinem Wärmeinhalt gleich setzen. Definitionsmäfsig wird nun festgestellt, dafs die Temperatur in jedem Augenblick durch die Gröfse der Anziehungskräfte, die zwischen den Theilchen wirken, bestimmt wird, die specifische Wärme dagegen durch die Amplitude der Schwingungen. Aus dieser mechanischen Hypothese lassen sich ohne Weiteres alle thermodynamischen Gesetze ableiten, es ist ferner daraus ersichtlich, was für eine wichtige Rolle in der Chemie die sehr niedrigen Temperaturen spielen müssen; letzteres beabsichtigt der Verfasser besonders eingehend zu untersuchen. Zum Schlufs versucht der Verfasser mit Hülfe der mechanischen Hypothese den Unterschied zwischen einem chemischen und physikalischen Vorgang zu erklären: der Unterschied kommt daher, weil wir es bei einem physikalischen Vorgang mit der gegenseitigen Anziehung gleicher Theilchen desselben Körpers bei einem chemischen — mit der Anziehung ungleicher Theilchen, dem sog. chemischen Potential zu thun haben; es ist nothwendig, zur Bethätigung dieser Anziehungskraft die heterogenen Theilchen in eine richtige gegenseitige Lage zu bringen, und es werden daher die chemischen Vorgänge im Allgemeinen aufser durch das

chemische Potential noch durch eine ganze Reihe von Umständen mit bestimmt. *Br.*

Raoul Pictet. Essai d'une méthode générale de synthèse chimique. Formation des corps nitrés [1]. — Nachdem der Verfasser gefunden hatte, dafs chemische Reactionen bei niedrigen Temperaturen aufhören, und sich aus dieser Theorie erwarten liefs, dafs sie sich mit steigender Temperatur in einer ganz bestimmten Reihenfolge entwickeln müssen, untersuchte er von diesem Gesichtspunkte aus die Nitrirung des Naphtalins, Toluols und Phenols bei niedrigen Temperaturen. Es zeigte sich, dafs ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure mit gepulvertem Naphtalin unterhalb — 60° nur mit Hülfe des elektischen Funkens reagirt; bei — 55° bis — 50° tritt die Reaction von selbst ein und es entsteht in guter Ausbeute (46 Proc.) γ-Dinitronaphtalin, welches sonst nur auf Umwegen zu erhalten ist. Bei Versuchen mit Toluol, welches beim Nitriren ein Gemisch von o- und p-Nitrotoluol liefert, zeigte es sich, dafs bei — 55° 5,5 mal so viel von der p-Verbindung erhalten wird, als bei 0°. Phenol, welches in derselben Weise sich beim Nitriren verhält, liefert bei — 65° (kritische Temperatur für den Eintritt der Reaction) 5 mal so viel von der p-Verbindung, als bei — 40°. Wie zu erwarten war, modificirt also die Anwendung niedriger Temperaturen sehr den Nitrirungsprocefs. *Br.*

Raoult Pictet. Essai d'une méthode générale de synthese chimique. Expériences [2]. — Im Anschlufs an seine Theorie der chemischen Reactionen zeigt der Verfasser, dafs bei genügend tiefen Temperaturen keine Reaction zu Stande kommt. 89 proc. Schwefelsäure (Schmelzpunkt — 56°) und 35 proc. (Schmelzpunkt — 88°) reagiren bei — 125° nicht mit fein gepulvertem Natriumhydroxyd, mit dem man sie vermischt. Die Reaction tritt ein, wenn man durch die feste Masse mit Hülfe eines starken Ruhmkorffs elektrische Funken überspringen läfst, sie beschränkt sich aber nur auf die Strecken, welche der Funken passirt. Bei — 80° fängt plötzlich die Reaction an. Analoge Erscheinungen beobachtet man, wenn man statt Natriumhydroxyd Kaliumhydroxyd, Ammoniak, Chlornatrium, kohlensaures Natrium oder kohlensauren Kalk nimmt. Auch mit Salpetersäure statt Schwefelsäure ergiebt sich dasselbe, nur dafs der plötzliche Verlauf der entsprechenden Reactionen ein paar Grad tiefer beginnt. Metallisches Natrium wirkt erst bei — 48° auf Alkohol, bei — 50° auf 35 proc. Schwefel-

[1]) Compt. rend. 116, 815—816. — [2]) Daselbst, S. 816—817.

säure ein; Kalium wirkt auf letztere schon bei — 68°. Allgemein zeigt sich, dafs alle Reactionen mit einer endothermen Phase beginnen, und dafs für jede eine bestimmte Temperatur existirt, oberhalb deren die Reaction sich plötzlich durch die ganze Masse verbreitet. Schwefelsäure zeigt mit Chlorbaryum erst bei — 70° allmählich einen Niederschlag, alkoholische Salzsäure mit alkoholischem Silbernitrat erst bei — 90°. Natriumhydroxyd zeigt mit Phenolphtaleïn in alkoholischer Lösung erst bei — 100° eine Rothfärbung, Lackmus färbt sich mit Schwefelsäure erst bei — 105°, mit Salzsäure bei — 110° blau. Es zeigt sich also, dafs bei ganz tiefen Temperaturen (— 155° bis — 175°) gar keine Reactionen eintreten. *Br.*

Raoult Pictet. Essai d'une méthode générale de synthèse chimique[1]). — Nachdem die früheren Betrachtungen über exotherme und endotherme Reactionen, Reactionen bei niedriger Temperatur, langsam und spontan verlaufende Reactionen kurz recapitulirt worden sind, weist der Verfasser hin, auf welchem Wege sich eine Theorie der Synthese aller chemischer Verbindungen aufstellen läfst. Man mufs zu diesem Zweck bei allen Körpern die Reactionen zunächst in ihren endothermen Phasen studiren, was bei Anwendung genügend tiefer Temperaturen stets möglich ist; man kann hier die Energiemenge, die durch elektrische Entladungen zugeführt wird und den Eintritt der Reaction bedingt, messen. Andererseits kann man auch die durch die Reaction entwickelte und durch Strahlung abgeleitete Wärme bestimmen. Aus der Menge der elektrischen Energie und der Menge der entwickelten Wärme läfst sich dann für jede Reaction die exotherme und endotherme Phase feststellen. Dehnt man dies Verfahren auf alle Combinationen einfacher und zusammengesetzter Körper aus, so müssen sich aus der Gesammtheit der Resultate allgemeine Gesetze der chemischen Synthese ergeben. *Br.*

M. E. Maumené. Sur la théorie générale de l'action chimique[2]). — Angesichts der Untersuchung von Pictet über eine allgemeine Methode der chemischen Synthese, welcher die Annahme zweier Anziehungskräfte (zwischen Materie und Materie und zwischen Materie und Aether) zu Grunde liegt, erinnert der Verfasser an eine von ihm schon im Jahre 1864 aufgestellte Theorie, welche auch der Anziehung eine wesentliche Rolle bei chemischen Processen zuschreibt. Der Grundgedanke dieser Theorie

[1]) Compt. rend. **116**, 1057—1060. — [2]) Bull. soc. chim. **9**, 51—52.

war zunächst, dafs in einem Gemisch von Körpern unterhalb der Temperatur, bei welcher sie mit einander reagiren, eine Anziehung der Materie nach gleichen Gewichten stattfindet (was u. A. auch zur Erklärung der Entstehung des photographischen Bildes gedient hatte); später wurde diese Gravitationslehre vom Verfasser auch auf alle chemischen Reactionen ausgedehnt und ihre Richtigkeit an den bekanntesten chemischen Erscheinungen geprüft; sie ist einfacher als die spätere Theorie von Pictet. *Br.*

G. Bodländer. Versuche über Suspensionen[1]). — Die Zeit, welche in Wasser aufgeschwemmte unlösliche Substanzen (z. B. Kaolin) zum Absitzen gebrauchen, ist in hohem Grade abhängig von etwa im Wasser gelösten Substanzen. Eine Reihe von Versuchen, welche Bodländer mit Kaolinsuspensionen anstellte, ergaben das interessante Resultat, dafs Zusätze von Nichtelektrolyten gänzlich ohne Einflufs bleiben, dafs aber Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen) den Klärvorgang beschleunigen, und zwar von einer gewissen unteren Grenze ab um so mehr, je gröfser ihre Concentration oder genauer gesagt das Leitvermögen der Lösung ist. Der Zusammenhang zwischen klärendem Einflufs und elektrischem Leitvermögen ist so in die Augen springend, dafs ein causales Verhältnifs unbedingt vorliegen mufs. Wie man sich dasselbe näher vorzustellen hat, kann freilich nicht sicher entschieden werden. Zum Schlufs weist Bodländer auf die in Frage kommenden geologischen Verhältnisse hin, wie das Absitzen des Flufsschlammes bei der Mündung ins Meer, die aus der mehr oder minder grofsen Sedimentirungsgeschwindigkeit folgende Festigkeit der Sedimentärgesteine u. s. w. *R.*

Robert Sachsse und Arthur Becker. Der Einflufs des Kalkes, der Salze, sowie einiger Säuren auf die Flockung des Thones[2]). — Vor längerer Zeit hat Franz Schulze (Ann. Phys. **129**, 366—383) darauf hingewiesen, dafs in Wasser aufgeschlämmte thonige Erde sich auf Zusatz von etwas Kalkwasser rasch absetzt und dafs dieser Absatz eine viel lockerere Structur besitzt als ein Absatz, der nach längerer Zeit ohne Zusatz von Kalkwasser gewonnen wird. Diese Flockungsvorgänge lassen es möglich erscheinen, dafs schwerer, in Einzelkornstructur übergegangener Thon- und Lehmboden durch eine Düngung mit Aetzkalk in Krümelstructur überführt wird und damit lockerer, für Luft und Wasser durchlässiger gemacht wird. Wegen seiner aufserordentlich feinen Vertheilung übertrifft der Kaolin, der das Verhalten

[1]) Jahrb. f. Min. 1893, II, 147—168. — [2]) Landw. Vers.-Stat. **43**, 15—25.

des Thones hauptsächlich bestimmende Bestandtheil, alle anderen Stoffe in der Fähigkeit, sich zu flocken. Verfasser benutzten bei ihren Versuchen reinen, bereits technisch geschlämmten Kaolin und dehnten ihre Versuche dann noch auf einige Bodenarten aus. Es ergab sich, dafs durch Einwirkung von Kalk eine bedeutende Aenderung der Korngröfsen herbeigeführt wird. Demzufolge zeigte der mit Kalk behandelte Boden eine gröfsere Wasserdurchlässigkeit. Die Frage, ob bei der durch Kalk herbeigeführten Flockung eine chemische Bindung desselben stattfindet, ist nach den Versuchsresultaten direct zu verneinen. Auch Säuren wirken coagulirend auf den Kaolin ein, vor allem die Salzsäure. Interessant ist das Verhalten der Kohlensäure. Leitet man diese in eine Kaolintrübe, so erfolgt eine sofortige Flockenbildung mit schnellem Absatze der Theilchen und Klärung der Flüssigkeit. Verfasser vermuthen, dafs der lockernde Einflufs, den die Humussubstanzen auf den schweren Boden ausüben, auf dieser Wirkung der Kohlensäure beruht. Das Flockungsvermögen von Salzen ist im Vergleich mit dem des Kalkes und der Säuren nur unbedeutend. Chilisalpeter macht bekanntlich bei häufiger Anwendung den Boden dicht und zähe. Demgemäfs konnte angenommen werden, dafs der Chilisalpeter nicht nur keine Flockung hervorruft, sondern sogar eine bereits vorhandene Flockung durch Zerstören der Flöckchen aufheben würde. Der Versuch ergab im Gegensatz zu dieser Annahme, dafs Chilisalpeter eine deutliche Flockenbildung herbeiführt, die allerdings zu einem sehr langsamen Absatz führt. Die ungünstige Wirkung des Chilisalpeters auf den Ackerboden kann demnach anders erklärt werden. Er kann der Pflanze direct die Salpetersäure zuführen und dann das Natron, welches durch Aufnahme von Kohlensäure in Carbonat übergeht, im Boden zurücklassen. Dieses Alkalicarbonat kann weiter auf die hydratische Kieselsäure wirken und so in Form von löslichem Alkalisilicat eine colloidale Substanz bilden, die der Flockung entgegenwirkt. *Mt.*

Anorganische Chemie.

Apparate.

Die von Greiner und Friedrich[1]) in Stützerbach in den Handel gebrachte neue Wasserstrahlluftpumpe unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen hauptsächlich dadurch, dafs die Saugvorrichtung aus zwei zusammengeschliffenen Theilen besteht, wodurch die Entfernung von Verunreinigungen oder Verstopfungen im Inneren der Pumpe erleichtert wird. Der eingeschliffene Stopfen ersetzt ferner zwei Hähne, da bei Drehung desselben Luft und Wasser gleichzeitig abgesperrt werden kann. *Wt.*

Die von A. Santel[2]) beschriebene Quecksilberluftpumpe besitzt das Charakteristische, dafs das Quecksilber bei seiner Circulation durch die Wirkung einer Kolbenpumpe von der in ihm enthaltenen Luft befreit wird, bevor es zur neuerlichen Verwendung wieder in die Pumpe gelangt. *Wt.*

A. Raps. Erfahrungen mit der selbstthätigen Quecksilberluftpumpe[3]). — Beschreibung einiger constructiver Abänderungen der automatischen Quecksilberluftpumpe von Raps[4]), welche ein schnelleres Arbeiten mit derselben ermöglichen. Das Quecksilberventil wird höher gelegt, um den Stofs des Quecksilbers auf die obere Kugelmündung abzuschwächen. So konnte mit einer Pumpe von 600 ccm Inhalt ein Raum von 4 Liter in einer Stunde auf $^1/_{1000}$ mm Druck gebracht werden. Auch die Quecksilberverschlüsse sind in praktischer Weise abgeändert. Es wurden Verdünnungen bis zu $^1/_{800000}$ mm Quecksilberdruck erreicht. *Bs.*

A. Kossel und A. Raps[5]) haben die von A. Raps[6]) früher beschriebene selbstthätige Quecksilberluftpumpe auch für die Be-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 174. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 917. — [3]) Ann. Phys. **48**, 377—379. — [4]) Patentbl. **12**, 329—330. — [5]) Ann. Phys. **49**, 220. — [6]) Daselbst **43**, 629; JB. f. 1891, S. 2583.

stimmung der im Blute und in anderen Flüssigkeiten enthaltenen Gase anwendbar gemacht. *Wt.*

G. Recknagel. Ueber Einrichtung und Gebrauch des Differentialmanometers[1]). — Das Differentialmanometer soll dazu dienen, Abweichungen von der normalen Druckvertheilung, die so gering sind, dafs sie sich nur durch eine Wasserhöhe von einigen Zehntelmillimetern ausdrücken, festzustellen. Derartige Druckdifferenzen bringen bereits lebhafte Luftströmungen zwischen der Aufsenluft und der Luft bewohnter Räume hervor. Das Differentialmanometer stellt eine Verbesserung des manomètre à tube inclinée von Péclet dar, das Verfasser zunächst skizzirt, um dann seinen Apparat näher zu beschreiben. Man kann das Differentialmanometer als ein gewöhnliches Manometer ansehen, dessen einer Schenkel im Verhältnifs zu dem die Skala tragenden anderen Schenkel einen ca. 50 mal so grofsen Durchmesser besitzt. Dadurch vervielfältigen sich die Niveauschwankungen, die durch den Druck auf die Flüssigkeit im ersteren als Cylinder von 100 mm Durchmesser construirten Schenkel hervorgebracht werden, in demselben Verhältnifs auf dem Mefsschenkel, dessen innere Weite nur höchstens 2 mm beträgt. Da man das Mefsrohr noch in eine beliebige Neigung bringen kann, so wird dadurch die Empfindlichkeit des Apparates gesteigert, indem die Manometerflüssigkeit im Verhältnifs zu dem Neigungswinkel des Mefsrohres in diesem steigen mufs. Ferner benutzt Verf. als Sperrflüssigkeit Petroleum oder 80- bis 90 proc. Alkohol, weil diese Flüssigkeiten leichter als Wasser sind und daher die Empfindlichkeit des Apparates vergröfsern. *Rh.*

O. Ernst[2]) beschrieb einen neuen Hahn für Vacuumexsiccatoren. Derselbe bildet gleichzeitig das Durchgangsrohr für die Luft und ist aus Glasrohr hergestellt. Das eine Ende desselben am erweiterten, in den Tubus eingeschliffenen Theil ist geschlossen, das andere offene, gewellte Ende dient zum Ueberziehen des Schlauches. Seitlich befinden sich zwei Ansätze, welche beim Drehen des Hahnes als Griffe dienen. In der Mitte des in den Tubus eingeschliffenen Theiles besitzt der Hahn eine seitliche Bohrung, welche mit einem schmalen Einschnitt im Tubus communicirt. Die Verbindung zwischen der äufseren Luft und dem Inneren des Exsiccators ist also hergestellt, wenn die Bohrung im Hahn und der Einschnitt im Tubus zusammenkommen; wird

---

[1]) Arch. Hyg. **17**, 234—254; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 674—675. — [2]) Ber. **26**, 1698.

aber der Hahn nur um ein Weniges gedreht, so hört die Communication auf. *Wt.*

L. L. de Koningk[1]) hat einen neuen Schwefelwasserstoffapparat für analytische Laboratorien hergestellt, an welchem das Wesentliche Folgendes ist: Die zur Aufnahme des Schwefeleisens bestimmte Flasche ist in ihrem unteren Theile mit zwei entgegengesetzt angebrachten Tubulaturen versehen, durch welche zwei Röhrchen die Verbindung mit der darunter stehenden dreihalsigen Woulff'schen Flasche herstellen. Das eine Verbindungsrohr führt bis auf den Boden der Woulff'schen Flasche, das andere reicht nur bis in den Hals derselben und ist in seiner Mitte mit einem seitlichen Rohransatz versehen, wodurch es mittelst Gummischlauches mit der die Säure enthaltenden Flasche verbunden ist. Die Säure fliefst nun durch dieses Rohr in die Woulff'sche Flasche und steigt durch das bis auf ihren Boden reichende Verbindungsrohr in die Flasche mit Schwefeleisen. Die gebildete Eisenchlorürlösung fliefst durch das Rohr zurück und sammelt sich auf dem Boden der Woulff'schen Flasche an. — Fr. Meyer[2]) hat nach diesem Apparate den Kipp'schen Apparat umgebaut. *Wt.*

Der von W. Gallenkamp[3]) construirte neue Schwefelwasserstoffapparat besteht aus einem gewöhnlichen Chlorcalciumcylinder, welcher oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, der einen Glashahn und einen Scheidetrichter trägt. Auf der Einschnürung des Cylinders liegt eine durchlöcherte Platte, oberhalb welcher der Cylinder mit dem Schwefeleisen gefüllt ist. Die Säure fliefst nun aus dem Scheidetrichter auf das Schwefeleisen, der gebildete Schwefelwasserstoff wird durch den Glashahn abgeleitet. Die gebildete Eisenchlorürlösung fliefst durch die durchlöcherte Platte in den unteren Theil des Cylinders ab, von wo sie durch den dort befindlichen Tubulus in ein darunter stehendes Gefäfs fortgeleitet wird. — L. L. de Koningk[4]) bemerkt hierzu, dafs dieser von Gallenkamp hier beschriebene Apparat nichts anderes ist, als das verkleinerte Modell des früheren Wartha'schen Apparates. *Wt.*

Der von O. Hergt[5]) construirte Schwefelwasserstoffapparat besteht aus einer doppelt tubulirten Woulff'schen Flasche, welche bis zu etwa dreiviertel ihres Rauminhalts mit Säure gefüllt ist. Auf dem einen Tubulus der Woulff'schen Flasche sitzt ein dem

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 1099. — [2]) Daselbst, S. 1242. — [3]) Daselbst, S. 1452. — [4]) Daselbst, S. 1564. — [5]) Daselbst, S. 1599.

oberen Theil des Kipp'schen Apparates ähnliches Entwickelungsgefäfs, welches zur Aufnahme des Schwefeleisens dient und dessen Ausflufsrohr bis wenig unter die Oberfläche der in der Woulff'schen Flasche befindlichen Säure eintaucht. Der zweite Tubulus der Woulff'schen Flasche trägt ein Knierohr, mit welchem mit Hülfe eines Gummischlauches ein Gummiball verbunden ist, mit welchem man die zur Schwefelwasserstoffentwickelung nöthige Menge Säure aus der Woulff'schen Flasche in das das Schwefeleisen enthaltende Entwickelungsgefäfs hinaufdrückt. *Wt.*

G. A. Goyder[1]) hat einen Wasserstoff- bezw. Schwefelwasserstoffapparat construirt, bei welchem das Säuregefäfs mit dem das Zink bezw. Schwefeleisen enthaltenden Gefäfs durch ein mit Quecksilberverschlufs versehenes Rohr verbunden ist, so dafs, wenn der Druck in dem das Zink, bezw. Schwefeleisen enthaltenden Gefäfse steigt, der Säurezuflufs durch das Quecksilber abgeschlossen wird. *Wt.*

F. W. Küster. Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat[2]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, der sich vor dem Kipp'schen und ähnlichen Apparaten durch vollständige Ausnutzung der Chemikalien, aufserordentliche Leistungsfähigkeit und Einfachheit der Bedienung auszeichnet. Bezüglich der näheren Construction dieses Apparates mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Tr.*

Greiner und Friedrichs. Neue Gasentwickelungsapparate[3]). — Einen continuirlichen Kohlensäurestrom erhält man sehr bequem, wenn man in eine mit Ableitungsrohr versehene weithalsige Flasche einen mit Säure gefüllten porösen Thoncylinder stellt und diesen mit einer Lösung von Dicarbonat umgiebt. Die langsam durch die Poren des Cylinders sickernde Säure giebt einen schwachen, aber constanten Kohlensäurestrom, der z. B. für die Filtration im Kohlensäurestrome benutzt werden kann. *Bdl.*

Ferdinand Hurter. Coke-towers and similar apparatus[4]). — Es wird der Nutzeffect der verschiedenen Methoden berechnet, Gase mit Flüssigkeiten in innigen Contact zu bringen. Beim Aufsteigen von Gasblasen in einer Flüssigkeit erfolgt die Absorption Trocknung und Reinigung weit besser und unter geringerem Arbeitsaufwande als bei Benutzung eines Flüssigkeitssprays. Der Nutzeffect ist direct proportional dem Verhältnifs Oberfläche durch

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 131; Chem. News 68, 52. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 595—598. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 106. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 277—232.

Gasvolumen, also der mittleren Entfernung der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle. Es wird ferner vom Verfasser die Wirkung der Koksthürme mit der der Plattenthürme von Lunge und Rohrmann verglichen. Die wirksame Oberfläche der Koksthürme ist unter sonst gleichen Bedingungen gröfser als die der Plattenthürme. Die Annahme, dafs in den Koksthürmen die Vertheilung der Flüssigkeit unvollkommener sei, wird experimentell widerlegt. Schon bei einer Fallhöhe von 8 Fufs ist die Vertheilung im Koksthurme eine durchaus gleichmäfsige. *Bdl.*

G. Lunge. Zur Beurtheilung verschiedener Systeme für Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen[1]). — Gegenüber den Ausführungen von Hurter (siehe oben) hebt der Verfasser hervor, dafs es leicht sei, Flüssigkeitstropfen herzustellen, deren Oberfläche nur ein Zehntel der kleinsten technisch herstellbaren Gasblasen ist. Hurter hatte gezeigt, dafs, wenn die Menge des Gases 100 mal so grofs ist wie die der Flüssigkeit, bei dem Verhältnifs 1 : 10 von Oberfläche der Tröpfchen zu Oberfläche der Blasen gleich innige Berührung in beiden Systemen eintritt. Das bedingt aber keinen Vorzug der Reinigung durch aufsteigende Gasblasen. Ferner hat Hurter die Geschwindigkeit des Falls der Tropfen im Gase gleich der Geschwindigkeit des freien Falls im Vacuum gesetzt. Das ist aber nicht zutreffend, da gerade die feinen Tropfen viel langsamer fallen und demzufolge eine längere Zeit mit dem Gase in Berührung stehen, als Hurter annimmt. Versuche mit einem Spray von Schwefelsäure an Stelle des Gay-Lussac-Thurmes sind allerdings ungünstig ausgefallen. Das schliefst aber nicht aus, dafs Wasser oder andere leichtere und beweglichere Flüssigkeiten sich für das Waschen von Gasen als Spray mit Vortheil benutzen lassen. Auch die Gründe und Versuche, die Hurter zu Gunsten des Koksthurmes als eines idealen Waschapparates angeführt hat, sind nicht stichhaltig. Allerdings vertheilt sich die Flüssigkeit im Koksthurm schnell über einen weiten Raum, aber sie vertheilt sich nicht gleichmäfsig. Es hätten andere Versuchsbedingungen von Hurter gewählt werden müssen, wenn daraus über die Art der Vertheilung ein sicherer Schlufs gezogen werden sollte. Dafs die Hauptmenge der Gase durch die weiten Canäle des Koksthurmes geht, worin sie mit der Waschflüssigkeit nur wenig in Berührung kommt, ist auch von Hurter nicht widerlegt worden. Allerdings kann man eine gleichmäfsige Vertheilung und Waschung des Gases auch im

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 328—335; vgl. auch Chem. Soc. J. 12, 417—422.

Koksthurm bewirken, aber nur, wenn man ihm gegenüber den Plattenthurm unverhältnifsmäfsig weit und hoch macht. Zu Gunsten des Plattenthurmes führt der Verfasser die günstigen Betriebsergebnisse bei der Condensation der Salzsäure, der Regeneration der Salpetersäure, und der Fabrikation der Schwefelsäure als Ersatz des Glover- und des Gay-Lussac-Thurmes und zur Ersparung von Kammerraum an. Hierzu kommt, dafs Koks für gewisse Zwecke wegen seiner reducirenden Wirkung von Nachtheil ist, wie im Gay-Lussac und bei der Salpetersäureregeneration, was bei den Plattenthürmen wegfällt. Dagegen ist der Plattenthurm dann nicht anwendbar, wenn die Gefahr besteht, dafs sich die Näpfchen und Löcher durch Flugstaub, Theer u. dgl. verstopfen können. *Bdl.*

Der von C. Mann[1]) construirte Absorptions- und Waschapparat besteht aus einem mit seitlichem Rohransatz versehenen Glascylinder, in welchen durch den Verschlufsstopfen eine Röhre eingesetzt ist, an welcher mehrere Kugeln derart angeblasen sind, dafs die Wände des Cylinders durch dieselben eben nur peripherisch berührt werden. Das Gas, welches durch diese Röhre eintritt, mufs auf diese Weise die durch die Kugeln in ebenso viel Schichten getheilte Waschflüssigkeit im Cylinder passiren, bevor es aus dem seitlichen Rohransatz austritt. *Wt.*

Christopher Clark Hutchinson. Bemerkungen über eine geeignete Form von Experimentalapparaten zur Filtration[2]). — Die Schnelligkeit, mit der eine Flüssigkeit von einem festen Körper bei der Filtration getrennt wird, hängt ab von der Kraft, mit der die Flüssigkeit durch die Filtersubstanz getrieben wird, und von dem Widerstande, den letztere dem Filtriren entgegensetzt. Die gute Wirkung des Druckes hat verschiedene Grenzen für verschiedene Substanzen, je nachdem diese so beschaffen sind, dafs sie auch in dicker Schicht noch die Flüssigkeit durchlassen (z. B. krystallinische Stoffe), oder so, dafs sie schon in dünner Lage einen grofsen Widerstand bieten (z. B. flockige, colloide, schleimige oder gummiartige Substanzen). Bei Filterpressen mufs die Gröfse des Raumes doppelt so weit sein, als die Dicke des Absatzes beträgt, bei der die gute Filtration aufhört. Der Kuchen mufs recht dicht aggregirt sein; bei dünnen mufs ein leicht zu erneuerndes Filtertuch gewählt werden. Zuweilen mufs der Kuchen ausgewaschen oder in der Filterpresse weiter behandelt werden können. Zur Ermittelung aller dieser Umstände, wie sie für die

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 186. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 216—220.

Technik am besten sind, mufs ein Versuchsapparat vorhanden sein. Zum Material für die Filter-Diaphragmen eignet sich durch seine Leichtigkeit, Festigkeit, Steifigkeit und Unangreifbarkeit am besten Celluloid; zu solchem für die Endplatten, Ventile und die Druckpumpe Aluminiumbronze mit 10 Proc. Aluminium; für die anderen Theile genügt Stahl. Je nachdem einfache Trennung von fester und flüssiger Substanz oder aufserdem Nachwaschen (event. ohne dafs die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommt) oder theilweise Trennung stattfinden soll, wenn der feste Körper sehr fein vertheilt, schleimig, gummiartig oder colloid ist, oder Dialyse beabsichtigt wird, werden verschiedene Platten angewendet. *Ps.*

P. N. Raikow[1]) hat eine selbstthätige Vorrichtung zum Filtriren und zum Auswaschen von Niederschlägen mit kaltem und heifsem Wasser construirt, die aber so complicirt ist, dafs ihre Beschreibung hier zu weit führen würde. *Wt.*

W. Pukall[2]) beschrieb neue, hartgebrannte Thonfilter, welche bei ihrer Verwendung in chemischen und bacteriologischen Laboratorien folgende Vortheile bieten: 1. schnelle Filtration auch in Fällen, wo Fliefspapier und andere Vorrichtungen versagen; 2. vollkommene Reinheit und Klarheit des Filtrats; 3. bequemes und schnelles Auswaschen; 4. Ersparnifs an Wasser, weil einmaliges Evacuiren des Systems genügt, um beliebig lange zu filtriren; 5. Zeitersparnifs durch Wegfall des lästigen Aufgiefsens; 6. leichte Bewältigung grofser Flüssigkeitsmengen durch Bildung von Filtrirbatterien; 7. fast vollständige Indifferenz gegenüber stark sauren, alkalischen, heifsen oder kalten Flüssigkeiten, abgesehen von Fluorwasserstoffsäure; 8. keine Verunreinigung des Filtrats oder des Niederschlages durch Filtersubstanz; 9. leichte Filtration aller Substanzen und Lösungen, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, mit keinerlei organischen Substanzen in Berührung kommen dürfen; 10. Undurchlässigkeit für Bacterien und 11. Wiederverwendbarkeit nach erfolgter Reinigung. Diese Thonfilter werden in verschiedenen Gröfsen und Formen von der Königlichen Porcellan-Manufactur zu Berlin angefertigt und in den Handel gebracht. *Wt.*

A. Diehl. Trichter. D. R.-P. Nr. 69583[3]). — Die Innenseite des Trichters ist zur Beschleunigung des Filtrirens mit Riefelungen versehen, ebenso die Aufsenseite des Trichterhalses, um beim Aufsetzen des Trichters auf Flaschenhälse ein leichtes Ent-

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, 1565. — [2]) Ber. **26**, 1159. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 459—460.

weichen der verdrängten Luft zu ermöglichen. Sonst mögen die Vorschläge sicherlich praktischen Werth haben, dagegen bezweifelt Referent, ob es angebracht ist, auch noch die Trichterwandungen zu durchbohren, um einem Theil des Filtrates auch noch einen Abflufsweg über die Aufsenwand des Trichters zu schaffen. *Bs.*

G. A. Hartle. Verbesserungen an Trichtern u. A.[1]). — Durch diese soll erreicht werden, dafs der Trichter nicht umkippt, dafs er auch als gewöhnlicher Durchschlag verwendet werden kann, dafs die Flüssigkeit nach dem Durchdringen des Filtermaterials leichter abfliefsen und die Luft aus dem Auffanggefäfs frei entweichen kann. Zu dem Zwecke ist der Trichter nicht weit von der Ansatzstelle der Röhre aufsen mit einem Wulst umgeben, der auf dem Auffanggefäfs aufliegt. Innen hat der Trichter nach der Spitze zu sich abflachende Rippen und nahe der Spitze eine rings herumlaufende Rippe, die als Auflage für ein Drahtgewebe oder einen anderen geeigneten Seiher dient. An der Trichterröhre laufen aufsen bis zum Wulste Rinnen entlang. *Ps.*

Ed. Wiederhold[2]) hat einen Filtrirtrichter mit isolirenden Erhöhungen auf der äufseren Seite des inneren, porcellanenen Einsatztrichters construirt, welcher in allen Fällen zu empfehlen ist, wo es sich um schwer zu filtrirende Stoffe handelt, bei denen die Anwendung von Saugpumpen unthunlich erscheint. *Wt.*

Von J. A. Forret[3]) wird ein Trichter zum Waschen oxydirbarer Niederschläge angegeben. In den Trichter kommt ein durchlöcherter Metallconus, in den ein Stück Calico gelegt wird. An der Röhre des Trichters ist ein durch Quetschhahn verschliefsbarer Kautschuckschlauch mit einer Röhre, die unter Wasser taucht, befestigt. Auf den Trichter dichtet man einen mit Schauglas versehenen Holzdeckel durch Mandelkleie, die mit Wasser und etwas Glycerin zu einem steifen Kitt angemacht ist. Durch den Deckel gehen drei Glasröhren, die durch Kautschukschläuche und Quetschhähne verschliefsbar sind. Durch die eine seitliche Röhre leitet man in den Trichter Leuchtgas, Kohlensäure oder ein anderes geeignetes Gas, das durch die anderen seitlichen austreten kann. Die mittelste Röhre wird mit einem zweiten Trichter verbunden, durch den die auszuwaschende, in Wasser aufgeschwemmte Substanz in den ersten gegeben wird. Nachdem

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 2800 vom 12. Februar 1892; Chem. Soc. Ind. J. 12, 181. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1209. — [3]) Pharm. J. Trans. 53, 217—218.

die Hauptmenge des Wassers abgelaufen ist, wird der Quetschhahn an der Ablaufröhre des ersten Trichters geschlossen, der Trichter mit ausgekochtem Wasser gefüllt, dieses nach einigen Minuten abgelassen u. s. f. Zum Schlufs wird die Gasableitungsröhre geschlossen und der Niederschlag unter gelindem Gasdruck trocknen gelassen. *Ps.*

W. A. Puckner [1]) beschreibt einen verbesserten Gooch'schen Tiegel. Damit der Asbest nicht aufgerührt wird und nicht den Niederschlag verunreinigt, wird auf die dünne Asbestschicht eine durchlöcherte Platinplatte gelegt. *Ps.*

O. N. Witt [2]) beschrieb eine neue Laboratoriumspresse und ein neues Rührwerk. Die *Presse* besteht aus einer ganz aus Stahl und Gufseisen construirten, sehr starken Spindelpresse mit beweglichen Backen. Die Prefsbacken bestehen aus vollständig dichter Porcellanmasse und sind aufserdem glasirt. Das Untertheil hat 240 mm im Quadrat und ist mit einer ringsherum laufenden Rinne versehen, welche die ablaufende Flüssigkeit auffängt und durch eine Schnauze abfliefsen läfst. Das Obertheil bildet eine Pyramide von 155 mm im Quadrat und 85 mm Dicke, welche an ihrer abgestumpften Spitze von einer gufseisernen, mit Kautschuk gefütterten Kappe umschlossen wird. Die Prefsflächen beider Backen sind geschliffen und mit sich kreuzenden Rinnen versehen, um der aus dem Prefsgut austretenden Flüssigkeit Abzug zu gewähren. — Das *Rührwerk* besteht aus einer kleinen, 20 bis 25 mm im Durchmesser messenden, gläsernen Birne, deren dickes Ende an einem Glasstab angeschmolzen ist, während das abwärts gerichtete dünne Ende offen bleibt. Im Umkreise ihres gröfsten Durchmessers ist die Birne mit vier Löchern versehen, deren jedes so grofs sein mufs, wie das unten an der Spitze befindliche. Der Glasstab wird durch ein ihn genau umschliefsendes Glasrohr von 6 bis 7 cm Länge gesteckt, welches ihm als Lager dient, und an seinem oberen Ende mit einem Holzröllchen versehen, welches mittelst Schnur mit einer Turbine verbunden wird. Rotirt nun dieser Apparat im Inneren einer Flüssigkeit, so wird zunächst die Flüssigkeit aus dem Inneren der Birne durch die seitlichen Löcher herausgeschleudert; es entsteht in der Birne ein Vacuum, welches die Flüssigkeit aus den unteren Theilen des Gefäfses veranlafst, in die Birne hinaufzusteigen; sie wird aber sogleich wieder herausgeschleudert und auf solche Weise eine vollständige Circulation der Flüssigkeit bewerkstelligt. *Wt.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **15**, 710. — [2]) Ber. **26**, 1694—1698.

J. W. Micheel[1]) bringt Verbesserungen an Hebern an, um das Ansaugen mit dem Munde zu umgehen. Zu dem Zwecke wird der Ablaufsschenkel des Hebers von einer Röhre mit Kolben umgeben, der dicht in einen weiteren Cylinder paſst. Beim Herunterziehen der Röhre wird die Flüssigkeit angesaugt. *Ps.*

Adolf Mente. Pneumatischer Wasserstandsanzeiger[2]). — Der Apparat des Verfassers ist in allen Fällen verwendbar, sowohl für offene, wie für geschlossene Behälter, auch für Montejus, einerlei, welchen Druck letztere auszuhalten haben. Der Apparat besteht aus drei Theilen: 1. einem dreifach gebogenen Glasrohr, dessen einer Schenkel bis auf den Boden des Behälters hinab reicht und event., wenn der Behälter als Druckfaſs benutzt werden soll, luftdicht durch dessen Wandung hindurchgeführt ist; 2. einer Blasevorrichtung, die senkrecht zu dem aus dem Behälter hinausragenden Theil des Rohres an dieses angesetzt ist, und 3. einem Manometer, das mit 1. und 2. verbunden ist. Letzteres besteht aus einem doppelt gekrümmten Glasrohr, das auf einem soliden Brett befestigt und mit einer etwas gefärbten, beliebigen Flüssigkeit gefüllt ist. Seine Scala richtet sich nach dem specifischen Gewicht der zu messenden Flüssigkeit. Hat diese das specifische Gewicht s_1, die Manometerflüssigkeit das specifische Gewicht s_2 und sollen Centimeter gemessen werden, so wird ein Scalentheil $= \frac{cm}{2} \cdot \frac{s_1}{s_2}$. Will man den Stand der Flüssigkeit im Behälter bestimmen, so öffnet man zunächst ein am Austritt des Rohres aus dem Behälter angebrachtes Pflockventil (nur bei Druckgefäſsen nöthig) und bläst dann mit dem Munde oder einem Gummiballon Luft in die Leitung. Die Flüssigkeit im Manometer steigt dann so lange, bis Luft aus dem in den Behälter eingeführten Rohr entweicht. Der jetzt eintretende constante Stand des Manometers ist der gesuchte Flüssigkeitsstand. Die Luft muſs möglichst gleichmäſsig und langsam eingeblasen werden, um ein Schwanken der Flüssigkeitssäule im Manometer zu verhindern. Für genauere Messungen muſs das Manometerrohr calibrirt werden, die Weite der übrigen Leitungen ist ganz gleichgültig. Die Angaben des Apparates sind gänzlich unabhängig vom Barometerstand der äuſseren Luft; nur muſs vor jeder Messung das Manometer in beiden Schenkeln auf Null einstehen. *Rh.*

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 1347 vom 21. Januar 1893; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 436. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 1244.

H. Wdowiszewski[1]) beschrieb eine Schüttelmaschine für die Phosphorbestimmung im Stahl, welche für drei 300 ccm Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen construirt ist. Jeder derselben ruht auf einem mit Tuch bedeckten Teller, der von unten durch Federn die Kolben an einen mit Tuch umwickelten, hufeisenartigen Halter drückt. Alle drei Halter bilden die Axe, auf deren Ende sich ein mit einem Zapfen verbundener Hebel befindet. Die mit diesem Zapfen verbundene Kurbelscheibe wird durch Scheiben und Schnur bewegt. Beim Drehen der Kurbel kommen die Kolben um einen festen Punkt in rasche, pendelnde Bewegung, wodurch ein gutes Schütteln bewirkt wird. *Wt.*

Die von A. Keller[2]) construirte Schüttelvorrichtung zur Extraction von Superphosphaten wirkt ähnlich einem Schaukeltroge. Der eine Arm der Schaukel dient zur Aufnahme der zu schüttelnden Flasche, während der andere Arm eine Schaufel aus Zinkblech trägt, welche durch darauffliefsendes Wasser in Bewegung gesetzt wird. *Wt.*

A. Kayser. Gaserzeuger für Laboratorien[3]). — Es wird Luft aus der Windleitung für das Hochofengebläse durch ein Gasometer und darauf durch Benzin geleitet. Es wird eine Regulirvorrichtung beschrieben, durch die die Schwankungen des Winddruckes compensirt werden. *Bdl.*

Adolph Schmidt. Apparat zur Gewinnung einer billigen Gasflamme von hoher Temperatur[4]). — Durch einen Blasebalg wird Luft durch Benzin geblasen, das zu $^{8}/_{10}$ eine Woulf'sche Flasche von $1^{1}/_{2}$ Pfd. Inhalt füllt. Dieses Gemisch von Benzindämpfen mit Luft passirt eine mit Regulirhahn versehene Leitung und wird dann in einem Bunsenbrenner entzündet. Der Verbrauch an Benzin beträgt in der Stunde etwa 2 Unzen. In der kalten Jahreszeit wird das Benzin mit dem achten Theil Aether versetzt. *Ps.*

Lehmbeck u. Mecke. Selbstthätige Spiritusgebläselampe[5]). — Die Lampe erzeugt eine Hitze von ca 1800°, dadurch, dafs stark überhitzte Alkoholdämpfe mit vorgewärmter Luft vollständig gemischt zur Verbrennung gelangen. Sie wird in zwei Formen in den Handel gebracht. Das theurere Modell besteht aus einem Kessel aus starkem Metallblech, der auf einem Untergestell ruht.

---

[1]) Chem. Centr. **64**, II, 142; Stahl u. Eisen **13**, 430. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 67—68. — [3]) Stahl u. Eisen **13**, 1045; Chem. News **65**, I, 129. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. **32**, 257—258. — [5]) Naturw. Rundsch. **8**, 487—488.

Durch die Mitte desselben führt das verticale, oben und unten offene Brennrohr, in welches fest ein engeres concentrisches Rohr eingeschlossen ist. Auf der oben abgerundeten Kante des Kessels befindet sich ein Sicherheitsventil mit Füllschraube. Der Hohlraum des Kessels steht mit einem Rohr in Verbindung, das den oberen Theil des Brennrohres windenartig umgiebt, dann nach unten führt und dort in ein anderes, absperrbares Rohr übergeht. Letzteres mündet durch eine Düse in das innerhalb des Brennrohres eingeschlossene kürzere Rohr. Die Wandung des Brennrohres ist dicht über der Düsenöffnung mehrmals durchlöchert. Unter dem Kessel ist eine drehbare Anheizschale und über dieser eine drehbare Löschplatte angebracht. Das zweite Modell ist einfacher construirt. *Mt.*

Der von G. Barthel[1]) construirte dochtlose Benzinbrenner besteht aus einem mit einem Gummidruckballon versehenen Benzinbehälter und aus einem mit diesem durch ein seitliches Zuleitungsrohr verbundenen Brennertheil. Eine am Brennertheil befindliche Spindelschraube dient zur Regulirung des Gasaustritts und damit der Flammengröfse, und eine kleine Schale am Zuleitungsrohr zum Anwärmen des Brennertheiles mittelst Spiritus. Durch Lufteindrücken vermittelst des Gummiballes wird das Benzin nach dem erwärmten Brennertheil getrieben, vergast dort, und das so erzeugte Gas strömt nach dem Oeffnen der Regulirschraube unter Mitreifsen von Luft nach oben, wo es nach dem Entzünden mit einer völlig blauen, je nach der Stellung der Regulirschraube mehr oder weniger intensiven Flamme verbrennt. *Wt.*

Nic. Teclu[2]) hat den früher von ihm[3]) beschriebenen Gasbrenner mit einer Vorrichtung versehen, welche die gleichzeitige Regulirung der Luft- und Leuchtgaszufuhr ermöglicht. *Wt.*

Porges. Sicherheitsbrenner[4]). — Beschreibung einer Vorrichtung, welche beim zufälligen Verlöschen der Gasflamme den Gasstrom absperrt. Eine federnde Metallschleife, die von der Flamme erwärmt wird, schliefst beim Verlöschen der Flamme durch ihr Erkalten den Gaszuflufs. *Bs.*

P. Altmann. Neue Mikrogaslampe als Sicherheitsbrenner[5]). — Verfasser hat einen billigen und sicheren Ersatz für die bekannten Koch'schen Sicherheitslampen geschaffen. Die neuen Mikrogaslampen können überall benutzt werden, wo Thermostate,

---

[1]) Ber. 26, 1179. — [2]) J. pr. Chem. [2] **47**, 535. — [3]) Daselbst [2] **45**, 281. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 211. — [5]) Chem. Centr. **64**, I, **289**; Centr. f. Bact.- u. Parasitenk. **12**, 786—787.

Wärmeschränke etc. längere Zeit auf einer bestimmten niedrigen Temperatur zu halten sind. Erwärmt man mit einem Streichholz den untersten Theil einer an dem Brenner befindlichen Metallschleife einige Secunden, so erfolgt die Entzündung von selbst, da durch die Erwärmung des schleifenartigen Rohres eine Dampfspannung erzielt wird, die sich mit hydraulischem Druck auf eine Metallmembran überträgt. Dadurch wird der Zutritt für das Gas geöffnet und bleibt so lange frei, bis die Flamme erlöscht. *Mt.*

Das Minimalgebläse von H. Schiff[1]) ist folgendermafsen construirt: Auf einem 80 bis 90 mm langen, etwa 12 mm weiten Rohrstutzen, welcher direct in das Luftrohr des Blasebalgs oder in ein Loch des Gebläsetisches eingesetzt ist, ist etwas excentrisch ein 20 bis 22 mm langer Hahn aufgesetzt, dessen 15 mm dicker Zapfen mit einer Bohrung im Winkel von etwa 120° versehen ist. Der Bohrung entspricht im Hahngehäuse ein 8 mm breiter, nahezu den halben Umfang des Gehäuses umfassender Ausschnitt. In dem Ausschnitt, auf eine der Bohrungsöffnungen aufgeschraubt, bewegt sich ein ca. 4 mm weites Röhrchen, welches sich nach oben zur Luftaustrittsöffnung von $1^1/_2$ bis 2 mm verengert. 15 bis 20 mm von der Anschraubung auf den Hahnzapfen entfernt trägt das Röhrchen eine Messingkapsel von 18 mm Weite und 20 mm Tiefe, welche seitlich in der Nähe des Bodens mit einem 50 mm langen Gaszuflufsrohr versehen ist. Der die Kapsel abschliefsende Deckel ist innen nach oben gewölbt abgedreht; die Flammenöffnung hat 8 mm Durchmesser und befindet sich 5 bis 6 mm über der Luftaustrittsöffnung. Die Messingkapsel bildet gleichsam den Griff des Hahns und je nach dessen Stellung ist die untere Oeffnung der Hahnbohrung dem Luftzutritt zugänglich oder durch das Hahngehäuse geschlossen und giebt dann die zum Anwärmen oder Berufsen nöthige leuchtende Flamme. *Wt.*

Porges. Präcisionsthermoregulator [2]). — Das Instrument benutzt die Aenderungen der Dampfspannung einer eingeschlossenen Flüssigkeit zur Regulirung der Temperatur. Bei Abkühlung wird ein Ventil entlastet, die Flamme geöffnet, bei Erwärmung dagegen geschlossen. Der Dampfdruck wirkt aufserdem einer Spiralfeder entgegen, deren Spannung die Einstellung auf eine bestimmte Temperatur innerhalb gewisser Grenzen gestattet. Das Instrument ist ganz aus Metall gefertigt, daher nicht zerbrechlich und auch in fertigem Zustande versandtfähig. *Bs.*

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, 1485. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 212.

J. William James. On a new safety thermoregulator for bacteriological work[1]). — Ein ziemlich allgemeiner Fehler aller directen Thermoregulatoren mit Quecksilberfüllung ist das Passiren des Gasstromes direct über die Quecksilberoberfläche hin, wodurch letztere unvermeidlich in einiger Zeit verschmutzt wird und dadurch das exacte Functioniren des Apparates unmöglich macht. In der vorliegenden Construction befindet sich nun auf der Quecksilberoberfläche ein Schwimmer, welcher das Oeffnen und Schliefsen des Gaszuflusses besorgt. Dadurch wird es möglich, den Meniscus aus dem Bereiche des strömenden Gases zu entfernen. Eine weitere Vervollkommnung des Instrumentes besteht in der eigenartigen Sicherheitsvorrichtung, welche bei zufälligem Verlöschen der Flamme selbstthätig nach kuzer Zeit den Gaszuflufs absperrt. *Bs.*

Der von A. Mahlke[2]) beschriebene Thermostat für Temperaturen zwischen 50 und 300° besteht aus zwei in einander gefügten cylindrischen Gefäfsen, die aus 1 mm starkem Kupferblech mit Hartloth hergestellt sind. Zum Verschlufs derselben dienen zwei Deckel aus 3 mm dicken Messingplatten, die auf den Gefäfsen mit Schrauben befestigt und gegen diese mit Asbestringen abgedichtet sind. Im oberen Theile der beiden Deckel sind conische Ausbohrungen zum Einsetzen der Thermometer vermittelst passender Korke angebracht. Die Böden der beiden Gefäfse sind 3 cm, die Seitenwände 2 cm entfernt. Beim Anheizen wird zuerst das äufsere Gefäfs und die in demselben befindliche Luftschicht erhitzt, von welcher die Wärme auf das innere Oelbad übertragen wird. *Wt.*

Richard Lorenz. Ueber einen neuen Glühofen für sehr hohe Temperaturen[3]). — Der Ofen hat im Wesentlichen die Form eines Verbrennungsofens für Elementaranalyse. Die einzelnen Brenner sind aber Gebläselampen, die durch Leuchtgas und comprimirte Luft gespeist werden. Besondere Einrichtungen gestatten, das aus Porcellan bestehende Glührohr und die Brenner nach oben und unten zu verschieben, so dafs sie sich leicht genau einstellen lassen und möglichst grofse Hitzeffecte geben. Der Feuerraum kann schmäler oder breiter gemacht werden, so dafs Röhren von verschiedenem Durchmesser verwendbar sind. Die Muffeln können einzeln entfernt werden, die Glühröhrenträger sind seitlich verschiebbar, und jeder Brenner hat besondere Gas- und Luft-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 225—226. — [2]) Chem. Centr. **64**, II, 129. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 220—224.

hähne; es ist dadurch möglich, Röhren von beliebiger Länge bis 1 m zu verwenden. Das Feuer ist gut regulirbar. Man erreicht innerhalb fünf Minuten Weifsgluth und kann leicht in den Röhren Stahl, Eisenoxyd, reines Mangan und Silicium schmelzen, amorphes Bor zum Sintern bringen. Der Ofen wird von Gerhardt in Bonn geliefert. *Bdl.*

R. Ebert [1]) empfiehlt die Benutzung von Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch. — Im Hinblick darauf macht E. Sauer [2]) auf einen *gufseisernen Rührkessel* für gröfsere Laboratoriumsversuche aufmerksam, welcher in der Gröfse von 1 bis 15 Liter Inhalt von der Firma Max Kähler und Martini in Berlin geliefert wird. Dieser Kessel besteht aus einem gufseisernen, innen emaillirten, mit Deckel versehenen sog. Papin'schen Topfe und enthält ein leicht in einer Stopfbüchse bewegliches, eisernes Rührwerk. In dem bauchigen Theil des Deckels sind zwei Oeffnungen angebracht, die zum Einsetzen eines Thermometers bezw. zum Einfüllen der Substanz benutzt werden. *Wt.*

A. W. Nibelius. Anordnung für Wasserbäder [3]). — Ein Gefäfs aus emaillirtem Eisenblech hat nahe dem Boden eine seitliche, etwas geneigte Ansatzröhre aus Messing, die mit einem Apparat für constantes Niveau verbunden wird. Das Gefäfs wird lose mit einer Porcellanplatte bedeckt, die zwei gröfsere und zwei kleinere Löcher hat. Letztere werden, wenn sie nicht im Gebrauche sind, mit porcellanenen Deckeln bedeckt. In erstere können je fünf Porcellanringe eingelegt werden. *Ps.*

Der von J. J. Hofman [4]) beschriebene und von J. C. Th. Marius in Utrecht zu beziehende Universalapparat besteht aus einem schweren eisernen Fufs mit drei starken Trägern, welche ein vermittelst Klemmschrauben verstellbares, innen verzinntes, kupfernes Gefäfs tragen. Dieses dient einerseits als constantes Niveau für drei Wasserbäder, welche damit vermittelst dreier Wasserhähne verbunden werden können, andererseits als Kühler, wozu in seinem Inneren eine Zinnschlange angebracht ist. Endlich ist unter demselben noch ein herausnehmbarer Exsiccator angebracht, und wird ein Gasvertheiler mit verschiedenen Hähnen zugegeben. *Wt.*

Hjalmar Löndahl [5]) stellte ein Luftsandbad her, welches aus einem Sandbad mit doppeltem Boden besteht, durch welchen die Verbrennungsgase eines Bunsen'schen Gasbrenners durch-

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 36. — [2]) Daselbst, S. 284. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 374—375. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 519. — [5]) Chemikerzeit. 17, 503.

streichen, wodurch ein bedeutender Wärmeeffect auf einer relativ grofsen Fläche erzielt wird. *Wt.*

M. Müller[1]) empfiehlt eine Mischung von Glycerin und Wasser als Heizflüssigkeit für Trockenschränke an Stelle der sonst üblichen Kochsalzlösung. Mit einem Gemisch von 3 Vol. käuflichem Glycerin vom spec. Gew. 1,23 und 1,1 Vol. Wasser, welches das spec. Gew. 1,75 besitzt und bei 110 bis 111° siedet, erzielt man im doppelwandigen Trockenschranke eine constante Temperatur von 106°. *Wt.*

Der von M. Kähler[2]) construirte neue Trockenschrank besteht aus starkem, aufsen mit Asbestplatten belegtem Eisenblech. Die Wärmequelle steht innerhalb eines aus Metallblech gebildeten prismatischen Hohlkörpers, und die Verbrennungsgase werden durch vier damit verbundene Röhren durch den Trockenraum hindurch und schliefslich nach aufsen geführt. In Folge dieser Anordnung behalten dieselben nur so viel Wärme als nöthig ist, den im Trockenraum gebildeten Wasserdampf dampfförmig zu erhalten. Die hauptsächliche Wärmezufuhr aber geschieht durch einen heifsen, trocknen Luftstrom, der zwischen dem prismatischen Hohlkörper und einem diesen seitlich umgebenden Metallblechmantel aufsteigt, und welcher durch ersteren und die vier Gasabzugsröhren erwärmt wird. Durch diesen aufsteigenden heifsen Luftstrom und die dadurch bedingte Luftcirculation können grofse Mengen Wasser verdampft werden, wodurch eine ziemlich schnelle Trocknung herbeigeführt wird. *Wt.*

M. Kähler. Ein neues Luftbad mit Luftcirculation[3]). — Dasselbe besitzt zwei durch Röhren mit einander verbundene Böden. Unter die in der Mitte des unteren Bodens angebrachte trichterförmige Oeffnung wird ein Bunsenbrenner gestellt. Derselbe erzeugt einen Luftstrom, welcher, mit den heifsen Verbrennungsgasen gemischt, zwischen den beiden Böden seitlich abfliefst und diese und das Röhrensystem gleichmäfsig erwärmt. Durch das Röhrensystem gelangt nun ein zweiter Luftstrom in das Innere des Luftbades, welcher nach der Sättigung mit Wasserdampf oben wieder abfliefst und somit eine stetige Luftcirculation und dadurch eine rationelle und schnelle Trocknung und eine constante Temperatur im Trockenraume erzeugt. *Wt.*

G. L. Spencer. Lufttrockenschrank[4]). — Der Lufttrocken-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 270. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 35. — [3]) Daselbst, S. 396; Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 196. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **15**, 82—84; Chem. Centr. **64**, **II**, 513—514.

schrank besteht aus einem cylindrischen Luftbad, welches doppelte Wände hat. Der Raum zwischen den Wänden wird an den Seiten und an der Decke mit einer schlecht leitenden Substanz, z. B. Gyps, angefüllt. In der Mitte des Luftbades ist ein Flügelrad eingefügt, welches durch ein Rührwerk in Schwung gebracht wird und die Luft in Circulation bringt. In dem Trockenschrank kann man gleichzeitig sechs Kölbchen befestigen, die die zu trocknende Substanz aufnehmen. Von jedem Kolben führt eine gebogene Glasröhre und ein Schlauch mit Hahn zu einem gemeinsamen Rohr, das mit der Luftpumpe in Verbindung steht. *Mt.*

Bei dem von M. Kähler[1]) construirten neuen Flüssigkeitsbade mit constanter Temperatur und Luftcirculation findet das Trocknen mit Hülfe eines stetig aufsteigenden, heifsen Luftstromes statt, während die Heizgase der Flamme seitwärts abfliefsen und nicht in das Innere des Trockenkastens gelangen. Der als Boden des Luftbades dienende Hohlraum enthält die Heizflüssigkeit (Wasser, gesättigte Kochsalzlösung etc.), durch denselben führt schräg hindurch ein sich kreuzendes Röhrensystem, dessen unten am Boden aufsen herausragender Theil von den heifsen Verbrennungsgasen umspült wird, wodurch die in das Innere gelangende Luftströmung erhitzt wird. In Folge dieses stetig aufsteigenden Luftstromes herrscht im Inneren des Trockenschrankes überall die gleiche Temperatur. *Wt.*

Von F. W. Morse[2]) wird ein Trockenofen zum Trocknen im Wasserstoff bei der Temperatur des siedenden Wassers beschrieben. Er besteht aus einem kupfernen, cylindrischen Gefäfs mit doppeltem Boden und doppelter Wandung, mit Wasserstandszeiger und einem Schraubennippel für Dampfauslafs. Der Wasserstoff tritt durch eine Messingröhre nahe dem Boden in den Raum zwischen den Dampfwänden ein, durchströmt diesen in einem gewundenen Rohre, geht oben in den inneren Raum und wird unten wieder abgeleitet. Zur Dichtung des lose aufgesetzten Deckels dient ein Quecksilberverschlufs. Zur Beschleunigung des Trocknens wird eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure auf den Boden des Ofens gesetzt. Um die Hitze besser auszunutzen, sind die Wandungen innen geschwärzt, ist die untere Seite des Deckels mit Asbest belegt und die obere nickelplattirt. Der mit siedendem Wasser gefüllte und der Trockenraum zeigten eine Temperaturdifferenz von nur 0,2°. *Ps.*

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 610; Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 269. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 709—710.

C. Lonnes[1]) beschrieb einen von ihm construirten Apparat zum Trocknen bei beliebiger constanter Temperatur im luftverdünnten Raume oder bei gewöhnlicher Temperatur. Derselbe besteht aus einem doppelwandigen, aus Kupfer getriebenen Kessel. Der Innenraum des Kessels ist mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht, welche in demselben ein Vacuum von 12 bis 20 mm erzeugt. Der Raum zwischen den beiden Wandungen nimmt die zur Erzeugung der verschiedenen Temperaturen dienenden Heizflüssigkeiten auf. Als Heizflüssigkeiten können Schwefelkohlenstoff, Chloroform, 90- bis 95 proc. Alkohol, Wasser, bei 111° siedendes Toluol und Isoamylalkohol dienen, welche für das Trocknen Temperaturen von 43 bis 45° (Schwefelkohlenstoff), 58 bis 60° (Chloroform), 75 bis 77° (Alkohol), 96 bis 99° (Wasser), 107 bis 109° (Toluol), 125 bis 128° (Isoamylalkohol) erzeugen. *Wt.*

G. Bornemann[2]) empfahl Trockenschränke, Wasserbäder, sowie auch Ringe, Klemmen, Sandbäder, Schornsteine, Dreifüfse, Tiegel und Heifswassertrichter aus Aluminium zum Gebrauch in Laboratorien. *Wt.*

Ein von E. B. Voorhees und L. A. Voorhees[3]) beschriebenes Wasserbad zum Trocknen im Wasserstoffstrome besteht aus einem cylindrischen Gefäfse, in welchen das Wasser eingefüllt wird, und einem mit dem abnehmbaren Deckel dieses Gefäfses verschraubten cylindrischen Trockenraum von kleinerem Durchmesser. Da dieser von oben zu öffnende Trockenraum von allen Seiten von kochendem Wasser umgeben ist, so ist die Temperatur in seinem Inneren constant 99,5 bis 100°. Der Wasserstoff wird durch eine Röhre in den Trockenraum eingeleitet, durch eine andere abgeleitet. *Wt.*

L. Storch[4]) verwendet bei seinem Vacuumtrockenapparate zur Aufnahme der Trockenröhre ein 5 cm weites, beiderseits verengtes Glasrohr, welches zwei Ansatztheile besitzt. Der untere ist mit dem vortheilhaft aus Kupfer hergestellten, zur Aufnahme der Heizflüssigkeit bestimmten Kolben verbunden. Der nach oben gerichtete Ansatz trägt ein etwa 1 m langes und etwa 2 cm weites Kühlrohr. Als Heizflüssigkeiten dienen Aceton, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Amylalkohol und höher siedendes Xylol, so dafs mit dem Apparate Temperaturen von 56 bis 142° zu erreichen sind. *Wt.*

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, 502. — [2]) Daselbst, S. 34. — [3]) Chem. Centr. **64**, I, 914; J. anal. and appl. Chem. 7, 121—128. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **1893**, S. 337.

George Stillingfleet Johnson. On a source of error in evaporating over sulphuric acid[1]). — In den Chem. News **63**, 151 ist über eine Beobachtung berichtet, nach der das Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft flüchtig sein sollte. Es war dies daraus geschlossen, dafs sich unter einem gewöhnlichen Exsiccator über reiner Schwefelsäure neun Monate aufbewahrtes reines Eisen mit einer Schicht wasserfreien Eisensulfats überzogen hatte. Andererseits war beobachtet worden, dafs ein Silbersalz, welches in einem mit Fett gedichteten Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, reducirt worden war. Verfasser vermuthete, dafs die reducirenden Gase von der Dichtungsmasse ausgingen und auf die Schwefelsäure einwirkten. Nachdem man aber zur Schwefelsäure Chromsäureanhydrid zugesetzt hatte, trat eine Reduction von Silbersalz nicht mehr ein. Wie Verfasser bei seinen zur Aufklärung dieser Erscheinung dienenden Versuchen fand, kann man Kaliumpermanganatlösung im Vacuum über chromsäurehaltiger Schwefelsäure verdampfen, ohne dafs eine Reduction eintritt. Als dagegen Permanganatlösung über Schwefelsäure, welcher keine Chromsäure zugesetzt war, in einem mit Hammelfett gedichteten Exsiccator verdampft wurde, wurde das Permanganat zum Theil reducirt. Die Lösung desselben war alkalisch und durch ausgeschiedenes braunes Manganoxyduloxyd getrübt. Gleichzeitig verbrauchte die verwendete Schwefelsäure nach dem Versuch 5,2 ccm einer Permanganatlösung (0,2 g auf 500 ccm), während sie vor dem Versuch nur 1,9 ccm verbrauchte. Da alle übrigen Theile des Exsiccators aus Glas bestanden, konnte die Reduction nur vom verwendeten Hammelfett herrühren. Bei weiteren Versuchen verwendete Verfasser als Dichtungsmasse ein Gemisch von $1^1/_2$ (Flüssigkeits-) Unzen (= 42,6 ccm) Vaselin, $^3/_4$ Unze (= 23,3 g) vulcanisirtem Kautschuk und 1 Drachme (= 3,9 g) Paraffin, die zusammen so lange erhitzt wurden, bis sie keine Dämpfe mehr abgaben und alsdann eine braune, klebrige Masse darstellten. Wurde diese Masse zur Dichtung des Exsiccators verwendet, so wurde das Permanganat beim Eindampfen über reiner Schwefelsäure im Vacuum nicht reducirt. Es wird also die Reduction des Permanganats beim Verdampfen über Schwefelsäure verursacht durch die Einwirkung der vom gewöhnlichen Hammeltalg entweichenden Dämpfe auf die Schwefelsäure. Die Reduction kann vermieden werden, wenn man die Verdampfungsschale bedeckt oder Chrom-

[1]) Chem. News **68**, 211—213.

säure zu der Schwefelsäure setzt oder das gewöhnlich benutzte Hammelfett durch obige Dichtungsmasse ersetzt. Wie weitere Versuche mit einer concentrirten Kalilauge, die zwischen zwei Gefäfsen mit chromsäurehaltiger Schwefelsäure stand und nach dem Verdampfen im Vacuum keine Spur Schwefelsäure enthielt, zeigten, findet eine Verflüchtigung von Schwefelsäure nicht statt und ist es, da die Gewichtszunahme beider Schalen dieselbe war, für die Stärke der Verdunstung gleichgültig, ob die Schwefelsäure über oder unter der zu verdampfenden Flüssigkeit steht. Dafs sich bei der Anwendung von gewöhnlichem Fett als Dichtungsmittel beim Verdampfen über reiner Schwefelsäure im Vacuum eine *schwefel*haltige Substanz verflüchtigt, geht daraus hervor, dafs eine flüssige Legirung von Kalium und Natrium, welche einen Monat lang unter diesen Verhältnissen aufbewahrt wurde, so viel Schwefel aufnahm, als 17 mg Baryumsulfat entspricht. *Bm.*

Von H. W. Wiley[1]) wird ein neuer Extractionsapparat angegeben, der ein billiger Ersatz für den Knorr'schen sein soll und keiner Korke bedarf. Der Kühler besteht aus einer Anzahl kupferner, an der Spitze zusammenhängender Doppelpyramiden. Durch ihre Mitte geht eine Röhre zur Einführung des Wassers. Dieses steigt nach oben und wird durch runde Platten gezwungen, an den Wänden der Condensationsvorrichtung emporzusteigen. Das Lösungsmittel wird durch ein Rohr hineingebracht, das durch den abgedrehten Messingdeckel eines oben abgeschliffenen Reagensglases geht. An Haken des Kühlers ist mit Platindrähten ein Tiegel zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz aufgehängt. Er hat einen mit Asbest bedeckten losen Boden aus durchlöchertem Platin von der Anordnung, dafs die Substanz immer von einer Schicht Lösungsmittel bedeckt ist. Das getrocknete Extract kann in dem Reagirglase selbst oder in einem unter dem Tiegel angebrachten Fläschchen gewogen werden. Um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, wird dieses beim Auffangen des Extractes mit einem Trichter bedeckt. Zur Extraction genügen 10 ccm Lösungsmittel. In sechs Stunden findet kaum ein Verlust statt, wenn der Deckel gut aufgelegt und das Einfüllrohr nach Entfernung der Luft geschlossen wird. *Ps.*

L. Carcano[2]) macht Mittheilung über eine neue Abänderung des Soxhlet'schen Extractionsapparates. Ein 20 cm langer und 4 cm weiter Cylinder ist unten geschlossen und setzt sich dort in

[1]) J. anal. and appl. Chem. **7**, 65—68; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **12**, 547—548. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **24**, 234—235.

einer engeren Röhre fort. Beide sind durch eine äufsere, seitliche Röhre verbunden, die so weit absteht, dafs man den Apparat anfassen kann. In den geschlossenen Boden ist wenige Millimeter von der Innenwandung des Cylinders eine Röhre eingeschmolzen, die oben schräg abgeschnitten ist und eine etwas weitere Glocke trägt. Wenn der Aether den obersten Theil der Glocke erreicht, wirkt die letztere Röhre als Heber. *Ps.*

C. Th. L. Hagemann[1]) beschrieb einen neuen Extractionsapparat für organisch-chemische Zwecke, bei welchem er die dem Extractionsapparate von Tscherniak[2]) nach seiner Meinung anhaftenden Mängel, seine wenig compendiöse Anordnung, sowie die Unmöglichkeit, innerhalb gewisser Grenzen beliebig grofse Flüssigkeitsmengen mit Vortheil extrahiren zu können, vermieden haben will. — J. Tscherniak[3]) bestreitet diese von Hagemann gerügten Mängel seines Extractionsapparates. *Wt.*

Baas[4]) hat den von Gunning beschriebenen Perforirapparat von van Ledden Hulsebosch[5]) für höher siedende Extractionsflüssigkeiten, sowie für solche, welche schwerer als Wasser sind, modificirt. *Wt.*

W. Büttner[6]) construirte einen einfachen Extractionsapparat für analytische Arbeiten, welcher, aufser dem Rückflufskühler, aus einem etwa 17 cm hohen, in der Mitte etwas verengten äufseren Glascylinder, einem inneren, zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz bestimmten Glascylinder und einem in den inneren Cylinder eingehängten capillaren Heberöhrchen besteht, welches die Extractionsflüssigkeit aus dem inneren Cylinder in den unteren Theil des äufseren Cylinders überhebert. *Wt.*

Der Extractionsapparat von L. Bartels[7]) besteht aus einem Destillircylinder, welcher die Extractionsflüssigkeit enthält, einem in diesem schwebend angebrachten, zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz bestimmten Trichter, und einem mit dem Destillircylinder verbundenen, mit Glashahn versehenen, und ein Dampfverdichtungsrohr für die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit enthaltenden Kühlcylinder. *Wt.*

H. Bremer. Extractionsapparate für Flüssigkeiten[8]). — Verfasser beschreibt zwei Apparate, von denen der eine zum Extrahiren mit Extractionsmitteln Verwendung findet, die specifisch

---

[1]) Ber. 26, 1975. — [2]) Daselbst 25, 3651. — [3]) Daselbst 26, 2359. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 554; Pharm. Zeitg. 38, 426. — [5]) Chem. Centr. 64, I, 664. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 634. — [7]) Daselbst, S. 525. — [8]) Forsch. Ber. u. Lebensm. 1, 20—22; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 130—131.

leichter sind als das Lösungsmittel der zu extrahirenden Substanz, der andere für Extractionsmittel von höherem specifischem Gewicht als das Lösungsmittel der zu extrahirenden Substanz. *Tr.*

A. Tigerstedt. Eine Vereinfachung bei der fractionirten Destillation [1]. — Um das Gewicht der in den einzelnen Temperaturintervallen übergehenden Flüssigkeit schnell zu bestimmen, setzt man die Vorlage auf eine empfindliche Briefwage. Desaga in Heidelberg liefert Briefwagen, auf denen man 0,2 bis 0,3 g ablesen kann. *Bdl.*

W. Schuchow und S. Gawrylow [2]) beschrieben Vorrichtungen zur ununterbrochenen fractionirten Destillation von Rohöl und ähnlichen Flüssigkeiten, wie auch zur Erzeugung von Gas aus Erdöl und seinen Derivaten. Die Einrichtung der Apparate mufs in der Originalabhandlung, welche mit Abbildung versehen ist, nachgesehen werden. *Cr.*

A. Mason [3]), D. R.-P. Nr. 66097, beschrieb einen Apparat zur ununterbrochenen fractionirten Destillation von Erdöl und anderen Kohlenwasserstoffen. Die Einrichtung des Apparates kann nicht ohne Figur angegeben werden. *Cr.*

L. Claisen. Siedekölbchen für fractionirte Destillation [4]). — Der Kolbenhals ist nach Kahlbaum zweitheilig. Durch das eine Rohr wird das Capillarrohr, durch das andere das Thermometer eingeführt. Zur Vermeidung von Kautschukpfropfen sind die Mündungen so weit ausgezogen, dafs das Capillarrohr und das Thermometer eben hindurch geführt werden können. Will man das Ueberschleudern von Flüssigkeitstheilchen noch mehr vermeiden, als durch die excentrische Stellung des mit dem Kühler verbundenen Rohres allein bewirkt wird, so bringt man in dieses Rohr Glasperlen. Es wird durch diese zugleich eine Colonnenwirkung ausgeübt. *Bdl.*

Ein von M. Müller [5]) beschriebener Destilliraufsatz soll das Ueberspritzen der Destillationsflüssigkeit in die Vorlage verhindern. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Aufsatz, welcher aufser einem Rohr am Boden noch seitlich in der Nähe des Bodens ein zweites nach unten führendes Ansatzrohr besitzt und mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Stopfens auf das Destillationsgefäfs aufgesetzt wird. Bei der Destillation treten die Dämpfe durch das seitliche Ansatzrohr in den cylindrischen Aufsatz,

---

[1]) Ber. 26, 172. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 230. — [3]) Daselbst, S. 83. — [4]) Ann. Chem. 277, 177—178. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 229.

während die übergespritzte Flüssigkeit durch das Rohr im Boden wieder zurückfliefst. *Wt.*

A. Jaffé. Laboratoriumsapparat zur Ausführung von Destillationen mit überhitzten Wasserdämpfen [1]). — Eine Retorte ist mit einer Reihe von Vorlagen und hinter diesen mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. In den Tubus der Retorte ist mittelst einer Asbestplatte ein 3 bis 4 mm dickes, gebogenes Kupferrohr eingedichtet, dessen unteres Ende bis an den Flüssigkeitsspiegel reicht. Die aufserhalb der Retorte befindliche Oeffnung des Kupferrohrs ist über einen Bunsenbrenner so gestülpt, dafs die Verbrennungsgase der Bunsenflamme mittelst der Luftpumpe durch das Rohr in die Retorte gesaugt werden können. Man destillirt also nicht in reinem Wasserdampfe, sondern in dem Gemenge der Verbrennungsproducte einer Bunsenflamme. Die Hitze der Gase genügt, um die Flüssigkeit in der Retorte schnell auf die Siedetemperatur zu bringen. Man kann aber auch die Erhitzung durch eine unter die Retorte gestellte Flamme zu Anfang beschleunigen. *Bdl.*

B. Jaffé und Darmstaedter [2]), D. R.-P. Nr. 71000, beschrieben ein Verfahren zum Destilliren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strome permanenter Gase. Durch die zu destillirende Substanz, z. B. Glycerin, wird ein Gas geleitet, welches sie nicht nachtheilig verändert; z. B. bei Glycerin Luft, bei einer Temperatur unter dem Siedepunkte; oder das Gas wirkt auf die Oberfläche der Flüssigkeit, wonach das Gemisch von Gas und Dampf in einer Kühlvorrichtung condensirt wird. Glycerin beginnt im Luftstrome bei 120° zu destilliren; bei 170 bis 180° ist die Destillation sehr lebhaft. Die ersten Destillirvorlagen liefern wasserfreies Glycerin. Die Ausbeute ist reichlich so gut wie bei der Destillation von Glycerin mit überhitztem Wasserdampf. *Cr.*

Luigi Garzino. Regulator für Destillationen unter vermindertem Druck [3]). — Der Apparat besteht aus einer 1,30 m langen und 2,5 cm weiten, unten zugeschmolzenen, dickwandigen Glasröhre, durch deren Kautschukstopfen eine zweimal rechtwinklig gebogene dünne Glasröhre, die in der ersteren zur Capillare ausgezogen ist, und eine ebenso weite, etwa 2 m lange geht, deren Länge genau bekannt ist. Die erstere führt zu einer Flasche, die einerseits mit der Saugpumpe, andererseits mit dem zu evacuiren-

---

[1]) Ber. **26**, 123—125. — [2]) Daselbst, Ref. 990. — [3]) Ann. chim. farm. **17**, 20—21.

den Apparat in Verbindung steht. Die lange Röhre ist oben zu einer Capillare ausgezogen und trägt an einem zweimal durchlöcherten Kautschukstopfen eine kleine Glasglocke. Man giefst in die dickwandige weite Röhre etwa 765 mm hoch reines Quecksilber und schiebt die lange dünne Röhre so viele Millimeter weit hinein, als die Differenz zwischen dem Atmosphärendruck und der Druckverminderung, die man im Apparate erzielen will, beträgt. Arbeitet jetzt die Saugpumpe, so wird das Quecksilber in der engeren Röhre, das zuerst gleiches Niveau mit dem in der äufseren hatte, fallen. Wenn die Luftverdünnung gröfser als die gewollte wird, giebt es die untere Oeffnung der engeren Röhre frei, so dafs Luft in den Apparat gelangen kann. *Ps.*

Arthur Michael. Untersuchungen über Alloisomerie [1]. [Nachtrag.] — Wie aus dem Titel nicht hervorgeht, handelt es sich um einige Neuerungen an Laboratoriumsapparaten, und zwar zunächst um eine veränderte Anordnung zur fractionirten Destillation im Vacuum, Fractionirkolben und Recipientenkammer betreffend, Vorrichtung zur Druckeinstellung bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck, ferner um einen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung und schliefslich um einen Trichter zum Heifsfiltriren kleiner Flüssigkeitsmengen. *Bs.*

J. F. Child [2] beschreibt die Destillation ätherischer Oele und die Trennung des Oeles vom Wasser. Der Scheider beruht darauf, dafs eine Wassersäule von 9 Zoll Höhe einer 10 Zoll hohen Säule von Oel vom spec. Gew. 0,900 das Gleichgewicht hält. Wenn man durch eine Trichterröhre, die bis zur mittleren Höhe eines dicht verschlossenen Gefäfses reicht und dort über einem Becher mündet, Wasser ständig einfliefsen läfst, so wird es allmählich den Becher füllen, dann überfliefsen und in dem Gefäfse bis zur unteren Mündung einer weiteren Röhre steigen, welche die Trichterröhre umgiebt. Bei weiterem Wasserzuflufs steigt es in der weiteren Röhre in die Höhe, bis es im Niveau mit dem Ausflufs einer Röhre ist, die, zweimal U-förmig nach aufwärts gebogen, von einem unteren Tubus des Gefäfses abzweigt und an ihrer Mündung eine trichterförmige Erweiterung hat oder abwärts gebogen ist. Giefst man jetzt ein leichtes Oel in die mittlere Trichterröhre, so wird es unter Verdrängung des Wassers in der weiteren Röhre weiter aufwärts steigen, als vorher das Wasser. An der Stelle, wo die Oelsäule von der niedrigen Wassersäule

[1]) J. pr. Chem. N. F. **47**, 197—199. — [2]) Chem. and Druggist 1893, S. 691; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **12**, 541—543.

des seitlichen Knierohres im Gleichgewicht gehalten wird, bringt man an der weiteren Röhre eine seitliche Ausflufsröhre für das Oel an. Bei dem beschriebenen Modell kann durch Luftblasen Wasser mit an die Oberfläche des Oels geführt werden und mit diesem ausfliefsen. Um dies zu vermeiden, wird die innerste Trichterröhre fast bis auf den Boden des Bechers geführt und erst noch von einer mittleren Röhre, die unten einen weiten, von dem Becher und der Mündung der äufsersten Röhre genügend weit entfernten Flantsch hat, umgeben. In der mittleren Röhre trennt sich erst das Oel von dem mitgerissenen Wasser. Das Oel-Wassergemisch mufs mit stetiger und regelmäfsiger Geschwindigkeit einfliefsen. Um dies zu erreichen, wird es zunächst durch eine Trichterröhre in einen Becher geschickt, der in einem weiteren Gefäfs mit nach unten divergirenden Wänden steht, und fliefst dann aus einer seitlich an dieses Gefäfs angesetzten Röhre aus. Ist der Zuflufs so stark, dafs die Flüssigkeit nicht schnell genug austreten kann, so fliefst Wasser vom Boden des Gefäfses durch eine zweimal U-förmig gebogene, aufwärts führende Röhre ab, die um die Weite der entgegengesetzten Ausflufsröhre höher als diese ist. In diesem Regulator vergröfsern sich gleichzeitig die Oelkügelchen durch Aneinanderlagerung und verlieren überschüssiges Wasser. Der Wasserausflufs beim Regulator und beim Scheider erhält vortheilhaft eine Gestalt wie eine Pulverschaufel, damit das Wasser ungehindert ablaufen kann, und mufs entsprechend dem specifischen Gewichte des Oeles verlängert oder verkürzt werden. Vor dem Gebrauche sind beide Apparate mit Wasser zu füllen und sorgsam ins Niveau zu bringen. Das äufsere Gefäfs braucht nicht viel höher als der Becher zu sein. Dieser mit der inneren Röhre kann sich auch an einer Seite des Gefäfses, und die äufsere, gleich weit herabreichende an der anderen befinden. *Ps.*

G. Oddo. Ein neuer Sublimationsapparat[1]). — Die Substanz befindet sich in einem niedrigen, dünnwandigen Becherglase, das durch das centrale Loch einer Asbestscheibe geht. Unter dieser befindet sich eine zweite oder eine Metallplatte, um die Wärme des Brenners gleichmäfsig zu vertheilen. Das kleine Becherglas wird von zwei gröfseren, umgestürzten überdeckt. In dem inneren sammelt sich das Sublimat; das äufsere hält die etwa anfangs entweichenden Dämpfe zurück. Um sicher Verluste zu vermeiden und ein Niederschlagen der Substanz auf dem Asbest zu verhüten, ist dieser mit zwei durchlöcherten Kartenblättern bedeckt, die

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 313—314.

um die Ränder der Bechergläser herumgefaltet werden. Sublimirt die Substanz bei hoher Temperatur, so wendet man statt der einen oberen Asbestplatte zwei oder drei an und hält sie durch Befeuchten mit Wasser etwas kalt. Die Vortheile des Apparates, der auch für Sublimation im Vacuum eingerichtet werden kann, bestehen darin, dafs man die Sublimation überwachen und sie leicht fractionirt vornehmen kann, ohne Verluste zu erleiden. *Ps.*

Karl Elbs. Ueber die zweckmäfsigste Elektricitätsquelle für chemische Laboratorien[1]. — Da zur bequemen Ausführung von elektrochemischen Arbeiten vor Allem ergiebige Stromquellen mit constanter Spannung nothwendig sind, als solche aber nur Accumulatoren praktisch verwendbar sind, so empfiehlt Elbs für chemische Laboratorien, die nicht über eine Dynamomaschine verfügen, als Energiequelle zum Laden eine Gülcher'sche Thermosäule und setzt eingehend die Vortheile einer solchen Anordnung aus einander. *Bs.*

A. F. Reid[2] beschrieb einen Stopfen für Mefsflaschen, welcher ein schnelles Abmessen von Flüssigkeiten gestattet. Derselbe besteht aus einem Stopfen aus Holz oder Gummi, welcher lose in den Hals der Mefsflasche hinein pafst und dessen in die Flasche hineinreichender Theil genau das gleiche Volumen besitzt, wie der Theil der Flasche über der Marke. Wird nun die Flasche bis zum Rande mit der abzumessenden Flüssigkeit angefüllt, der Stopfen eingesetzt und wieder herausgezogen, so fliefst das Zuviel derselben ab, und das richtige Mafs bleibt in der Flasche zurück. *Wt.*

Die von der Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co in Berlin[3] in den Handel gebrachten Flaschenbüretten sind derart construirt, dafs das obere Ende der Bürette, an welchem der Gummiball angebracht ist, zu einer feinen Capillarspitze ausgezogen ist, wodurch bewirkt wird, dafs die Luft, wenn der Druck auf den Gummiball aufgehoben wird, ganz allmählich in kleinen Blasen durch die Ausflufsspitze in die Bürette eindringt und ein Ueberspritzen der Flüssigkeit in den Gummiball oder ein Herausfallen von Tropfen aus der Ausflufsspitze ausgeschlossen ist. *Wt.*

Die von der Glasinstrumentenfabrik Abt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau[4] angefertigte Bürette mit automatischer Nullpunktseinstellung und mit Vorrichtung zur automatischen Füllung besteht aus der bekannten Hildesheimer Bürette mit ein-

---

[1] Chemikerzeit. **17**, 66 und 97—98. — [2] Chem. News **67**, 159. — [3] Chemikerzeit. **17**, 454. — [4] Daselbst, S. 1566.

geschmolzenem Seitenrohr zur automatischen Nullpunktseinstellung und mit Zulaufrohr. *Wt.*

Br. Tacke[1]) hat ein Volumenometer für die Ermittelung des Volumens gröſserer Proben, besonders von Bodenproben (Moorproben), construirt. *Wt.*

J. E. Myers. On a new Volumenometer[2]). — Das vom Verfasser construirte Volumenometer beruht auf dem Gesetz von Boyle. Zwei Gefäſse von verschiedenem Volum, von denen das eine mit Luft, das andere mit Luft und Quecksilber gefüllt ist, sind mit vertical herabhängenden Pipetten von verschiedenem Volum verbunden, die mit demselben Quecksilberreservoir communiciren. Durch Hineinpressen von Quecksilber in beide Pipetten gleichzeitig wird im Allgemeinen in jeder das Quecksilber eine andere Höhe erreichen. Durch Ausflieſsenlassen einer bestimmten Menge Quecksilber aus dem einen Gefäſs kann man aber die Höhen der Quecksilbersäulen gleich machen. Bringt man in das eine Gefäſs (das zum Theil mit Quecksilber gefüllte) den Körper, dessen Volum bestimmt werden soll, und preſst wieder Quecksilber in die Pipetten, so wird das Quecksilber, wenn es in der einen die frühere Höhe erreicht hat, in der anderen tiefer stehen. Die Verschiedenheit wird aufgehoben, wenn man aus dem mit dieser Pipette verbundenen Gefäſs eine bestimmte Menge Quecksilber wieder ausflieſsen läſst. Aus der Menge dieses Quecksilbers ergiebt sich dann durch einfache Rechnung das Volum des hineingebrachten Körpers. *Br.*

Maurice Meslans. Sur une méthode de détermination de la densité des gaz, appliqué à l'industrie[3]). — Der vom Verfasser angegebene Apparat beruht auf der Aenderung des Auftriebes in verschiedenen Gasen. Unter den Schalen einer empfindlichen Wage befinden sich zwei Hohlräume, umgeben von einem gemeinschaftlichen Wasserbad. An den Schalen hängen Hohlkugeln, von denen sich also die eine in dem zu untersuchenden Gase, die andere in Luft von derselben Temperatur befindet. Die Aenderung des Auftriebes kann an einem Zeiger abgelesen oder durch Gewichte compensirt werden. Bei Kugeln von 1 Liter Inhalt und einer Wagenempfindlichkeit von $^1/_2$ mg läſst sich 0,1 Proc. Methan in Luft noch leicht nachweisen. Verfasser hofft, den Apparat für die Wetterbestimmung in Bergwerken brauchbar machen zu können. *Bs.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 39—43. — [2]) Phil. Mag. **36**, 195—200. — [3]) Compt. rend. **117**, 386—390.

Fr. Krupp. Apparat zur unmittelbaren Angabe des Gewichtes und der Volumina von Gasen[1]). D. R.-P. Nr. 69913. — Eine elastische Metallkapsel überträgt den Druck des Gases ähnlich wie beim Aneroidbarometer auf ein Zeigerwerk und giebt so die Spannungsänderung des eingeschlossenen Gases an einer entsprechend getheilten Scala an. *Bs.*

Sartorius. Neue hydrostatische Wage und einige Hülfsmittel zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern[2]). — Es werden zunächst einige Aenderungen beschrieben, die von Sartorius an der üblichen Form der hydrostatischen Wage angebracht worden sind und deren viel längere Haltbarkeit bewirken: an Stelle der früher üblichen Einschnitte in der oberen Kante des Messingbalkens, in welche die Messingreiter eingesetzt wurden, werden seitlich in den Balken vergoldete Stahlcylinder mit fein ausgeschliffenen, gehärteten Schneiden eingesetzt, auf die dann die Gewichte mit Hülfe stählerner, harter Häkchen gehängt werden. Dadurch wird eine Abnutzung der Angriffsstellen und daraus folgende Veränderlichkeit der Wage ausgeschlossen. Gegenüber der Zunge des Wagebalkens ist an Stelle des früher üblichen Pickels ein Gradbogen befestigt worden, wodurch die Ablesungen sicherer und bequemer werden. Das Gegengewicht hat eine Vorrichtung zur Regulirung des Schwerpunktes erhalten, wodurch die Empfindlichkeit aufserordentlich gesteigert werden kann. Als Senkkörper werden von Sartorius die Rumann'schen massiven Glaskörper benutzt, die bei 15° C. genau 10 ccm Wasser verdrängen. Man kann mit deren Hülfe das Gewicht einer Flüssigkeit auch unter Benutzung einer beliebigen guten, gleichschenkeligen Wage und eines gewöhnlichen Gewichtssatzes bestimmen. Zur Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes fester Körper ist die Wage dort, wo gewöhnlich der Senkkörper hängt, mit einem Schälchen zur Aufnahme von Analysengewichten und einem daranhängenden durchlöcherten Glaskörbchen zur Aufnahme des festen Körpers versehen, und ist bei einer Belastung von 20 g im Gleichgewicht. Durch Substitution kann das Gewicht des Körpers in Luft und in einer Flüssigkeit bestimmt werden. *Br.*

Johann V. von Divis. Apparat zur ununterbrochenen Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten[3]). — Der Verfasser beschreibt die abgeänderte Gestalt seines patentirten

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 647. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 1134. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **43**, 555—556.

Baroskops. Es beruht darauf, dafs an einem dünnen Draht hängend ein Schwimmer in eine Flüssigkeit ganz eingetaucht ist und so befestigt wird, dafs er nirgends anstöfst. Der Draht ist an einer Feder mit Hebelübertragung so befestigt, dafs ein Zeiger in Folge der Aenderung des Auftriebes das specifische Gewicht an einer empirischen Scala anzeigt oder auf einem Registrirapparat registrirt. *v. Lb.*

H. Schweitzer. Ein neuer Wägeapparat [1]). — Zum Wägen von Flüssigkeiten dient eine Pipette, deren Zuführungsrohr in die Kugel seitlich gebogen hineinreicht. Das Zuführungsrohr hat weites oder schmales Lumen, je nachdem mehr oder minder dicke Flüssigkeiten zu wägen sind. Die Kugel ist an einer Seite abgeflacht, damit man sie auf die Wagschale legen kann. Ein Verschlufs der Oeffnungen während der Wägung ist unnöthig, da z. B. rauchende Schwefelsäure, eine halbe Stunde in einer Wägepipette mit engem Zuflufsrohr aufbewahrt, keine Gewichtsveränderung zeigte. Der Apparat wird von E. Greiner, New-York, geliefert. *Rh.*

A. K. Markl [2]) beschreibt eine von A. Verbeck in Dresden construirte Reitersicherung an analytischen Wagen. Dieselbe besteht aus einem an dem Reiterarme befestigten Winkelhebel, dessen vorderes, mit einer Klaue versehenes Ende vermittelst einer Spiralfeder leicht auf den Reiter gedrückt wird, wodurch ein Abgleiten oder Abspringen des durch die Klaue gefangenen Reiters unmöglich gemacht wird. *Wt.*

Wilh. H. F. Kuhlmann. Schnellwage mit Fernrohrablesung für analytische und physikalische Zwecke mit nur neun Secunden Schwingungsdauer bei Mittelbelastung [3]). — Beschreibung einer auf Anregung von Ladenburg an einer ursprünglich nur zu technischen Zwecken bestimmten Wage angebrachten Ablesevorrichtung mit optischer Vergröfserung unter gleichzeitiger Verwendung eines 50 mg-Reiters. Hierdurch wird noch das Auflegen von Centigrammen erspart, und da wegen guter Constanz von Nullpunkt und Empfindlichkeit nur einmalige Ausschläge abgelesen werden, so wird die Wägung dadurch sehr beschleunigt. *Bs.*

C. Schierholz. Neuerungen bei chemischen Wägungen [4]). — Verfasser giebt zwei Modificationen an, durch welche chemische Wägungen bedeutend erleichtert werden sollen. 1. *Eine Vorwage.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 190—191. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 32, 431—433. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1271. — [4]) Daselbst 17, 1268—1269.

Ein federnder einarmiger Hebel mit langem Zeiger erlaubt Gewichte bis zu 30 g bis auf etwa 1 Proc. genau durch Ablesen zu bestimmen und hierdurch Zeit zu ersparen. Da die ganze Vorrichtung wesentlich zur Beschleunigung der ersten Wägung von Uhrgläsern, Tiegeln u. s. w. gedacht ist, dürfte ein Einätzen bezw. Einbrennen des Gewichtes oder einer laufenden Nummer [Gewichtstabelle dann neben der Wage hängend] in diese Gegenstände, wie Ref. sie vielfach mit Erfolg angewandt hatte, bedeutend einfacher und wohl auch noch genauer sein. 2. *Eine Aenderung des Gewichtssatzes.* Die auf einander folgenden Gewichte verhalten sich, vom kleinsten anfangend, wie die Potenzen von 2. Es zeigt sich, dafs dadurch die Ausführung der Wägung beschleunigt wird, indem man mit einer geringeren Anzahl Gewichte auskommen kann. Leider dürfte aber der Conflict mit dem Decimalsystem, der bei dieser Art Gewichtssatz vorliegt, den errungenen Vortheil mehr als ausgleichen. *Bs.*

A. Mahlke[1]) empfiehlt bei der Messung von Temperaturen bis 550° mit Hülfe des von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt aus dem Jenaer Glase 59''' hergestellten Quecksilberthermometers zur Correctur der unvermeidlichen Fehlerquellen die Anwendung eines Hülfsthermometers, welches so construirt ist, dafs man an ihm die gesuchte Correction unmittelbar ablesen kann. Dasselbe besteht in einem Thermometer, welches aus zwei Capillaren, einer weiteren und einer engeren, zusammengesetzt ist. Die weitere bildet das Gefäfs des Thermometers, so dafs dieses einem gewöhnlichen Thermometer gleicht, bei dem das Gefäfs zu einem Faden in die Länge gezogen ist. An der engeren Capillare ist die Scala anzubringen, neben welcher man eine Hülfsscala zum unmittelbaren Ablesen der gesuchten Correction anbringen kann. Man bringt nun das Hülfsthermometer in der Weise neben dem Thermometer an, dafs die Einschnürungsstelle, wo die weitere Capillare in die engere übergeht, sich etwas unterhalb der Kuppe am Faden des Thermometers befindet. Das Gefäfs des Fadenthermometers mufs so lang sein, dafs sein unteres Ende alsdann noch bis in das Temperaturbad hineinreicht. Zeigt nun das Thermometer unter diesen Umständen die Temperatur T^1, das Fadenthermometer aber t^1, so ist die gesuchte Correction $(T^1 - t^1)\frac{r}{L}$, wo r die Länge vom Gefäfse des Hülfsthermometers in Graden des Thermometers bedeutet und $L = n + T^1 - r$ ist,

[1]) Ber. 26, 1815—1818.

wenn $\frac{1}{n}$ (= $^1/_{6080}$) den relativen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Glase 59''' bezeichnet. *Wt.*

Aubry[1]) empfiehlt als Thermometerfüllung an Stelle des Quecksilbers verdünnte Schwefelsäure von 35 bis 40 Gewichtsproc. oder eine Lösung von 10 bis 15 Proc. wasserfreiem Chlorcalcium in Alkohol. Er fand, dafs Schwefelsäurethermometer sehr empfindlich waren und rascher die Temperatur annahmen, als Quecksilberthermometer. Auch wird der Verdampfungsfehler bei ihnen vermieden, der dadurch entsteht, dafs bei Temperaturen von 100° schon eine Quantität Quecksilber in den oberen, luftleeren Raum der Capillare abdestillirt, wenn dieser Theil derselben nicht in den erwärmten Raum eintaucht. *Wt.*

M. v. Recklinghausen[2]) stellte durch Versuche fest, dafs das von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlene neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° sich sehr gut für die Zwecke des chemischen Laboratoriums eignet. *Wt.*

H. W. Wiley. Lampe für constantes monochromatisches Licht[3]). — Um die in der Flamme befindliche Natriummenge stets constant zu halten, ist vom Verfasser ein Apparat construirt worden, der aus zwei hinter einander geschalteten Platinrädchen besteht, die mit ihren unteren Theilen in Chlor- oder Bromnatriumlösungen tauchen und durch ein Uhrwerk gedreht werden können. Der Gasbrenner wird so zwischen die beiden gestellt, dafs die aus den Lösungen herausragenden Theile der Rädchen mit der Flamme in Berührung kommen. *Br.*

Der von E. Aglot[4]) construirte Apparat zur Bestimmung von Niederschlägen auf optischem Wege basirt auf folgenden Erwägungen: Behandelt man einen in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen gelösten Körper mit einem Reagens, welches einen Niederschlag zu erzeugen im Stande ist, so entsteht eine Trübung oder milchige Beschaffenheit, deren Intensität von der Menge des Niederschlages abhängt. Andererseits hängt ihre Intensität auch von der Dicke der Flüssigkeitsschicht ab, welche nothwendig ist, um das Sehen einer bestimmten Lichtquelle oder eines durch dieselbe beleuchteten Gegenstandes nicht mehr zu ermöglichen. Hat man nun die Beziehung zwischen der Dicke der Flüssigkeitsschicht und der Niederschlagsmenge für einen Körper bestimmt, so ge-

---

[1]) Chem. Centr. **64**, II, 674; nach Zeitschr. ges. Brauw. **16**, 308—309. — [2]) Ber. **26**, 1514. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **15**, 121—123. — [4]) Compt. rend. **116**, 200—202.

nügt es, zu seiner Bestimmung die Dichte der Flüssigkeitsschicht, welche einer bestimmten Menge entspricht, zu messen. Hat man andererseits eine Flüssigkeit von bestimmter Trübung, so ist eine bestimmte Beziehung vorhanden zwischen der Dicke der Flüssigkeitsschicht, welche nöthig ist, um das Sehen verschiedener, in gleicher Entfernung stehender Lichtquellen bezw. der von ihnen beleuchteten Gegenstände nicht mehr zu ermöglichen, und den Intensitäten dieser Lichtquellen selbst, wodurch man ein Mittel zur Messung dieser Intensitäten erhält. Als absolute Einheit könnte man das Licht annehmen, welches auf 1 m Entfernung durch eine bestimmte Schicht einer bestimmten Flüssigkeit nicht mehr zu erblicken wäre. Läfst man die Dicke der Schicht der typischen Flüssigkeit constant und verändert die Entfernungen, so hat man auch darin wieder einen Anhalt für die Messung. *Wt.*

Das Refractometer Féry[1]) basirt auf einer Null-Reductionsmethode. Das Neue an ihm besteht aus einem Flüssigkeitsprisma mit kleinem Winkel, dessen Glaswände auf ihrer äufseren Oberfläche als Linsen geschliffen sind, die dem Strahl eine Ablenkung ertheilen, die der durch die Flüssigkeit bewirkten entgegengesetzt ist und diese aufheben kann. Die dazu nothwendige Verschiebung des Prismas kann proportional $n - 1$ erhalten werden. Um sie messen zu können, ist das Prisma zwischen festen Widerlagern auf einem Tischchen angebracht, das einen Nonius trägt, der sich vor einer festen Scala verschieben läfst. Im Uebrigen hat der Apparat, wie das Babinet'sche Goniometer, ein Fernrohr und ein unveränderliches, in seiner Verlängerung befestigtes Collimatorrohr. Zur Einstellung des Apparates läfst man den Nullpunkt des Nonius und des Mafsstabes zusammenfallen und ebenso das Bild des Collimatorspaltes mit dem Fadenkreuz des Fernrohres. Nach dem Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Hohlprisma und erneutem Einstellen des Apparates kann man den Index direct am Mafsstab ablesen. — Mit dem Apparate ist u. a. festgestellt worden, dafs, wenn bei der Mischung zweier Flüssigkeiten keine chemische Verbindung stattfindet, der Index der Mischungen immer das arithmetische Mittel der Indices der Componenten, dafs er aber bei Mischung von Säuren mit Basen sehr viel niedriger als der mittlere Werth ist und nur bei den Sättigungspunkten mit ihm zusammenfällt. Diese Unterbrechungen der Differenzlinie kommen so oft vor, als die Säuren Basicitäten besitzen. Auch bei der Zersetzung von Salzen durch Säuren oder

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 244—248.

Alkalien wird eine solche Unterbrechung beobachtet, sobald die Reaction vollständig ist. Die Methode kann vielleicht für Bestimmungen angewandt werden, wo Farbreactionen mangelhaft sind, und verdient zur Feststellung von Verunreinigungen und Verfälschungen Beachtung. *Ps.*

Hugo Krüfs. Colorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaare [1]). — Da es zur Ermöglichung einer scharfen Farb- und Helligkeitsvergleichung, wie die colorimetrischen Messungen dieselbe erfordern, nothwendig ist, dafs die zu vergleichenden Theile des Gesichtsfeldes sich möglichst ohne irgend welche Grenzlinie berühren, so erscheint hierzu ein Lummer-Brodhun'sches Prismenpaar besonders geeignet. Krüfs giebt hier nun einen Colorimeteraufsatz an, welcher ein solches verwendet und in Folge dessen eine weit empfindlichere Einstellung gestattet. *Bs.*

O. S. Doolittle. Das Torsionsviscosimeter [2]). — Um den Schwierigkeiten bei Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit Hülfe der Durchflufsgeschwindigkeit durch enge Röhren zu entgehen, die in dem Reinigen der Röhren etc. bestehen, und um eine prompte, technisch verwendbare Methode zur Viscositätsbestimmung von Oelen zu haben, hat Verfasser folgenden Apparat construirt. Ein längerer Stahldraht ist oben eingeklemmt und trägt unten einen in das Oel tauchenden Cylinder, darüber eine mit Gradtheilung versehene Platte. Von einer Anfangstorsion von 360° ausgehend, werden die ersten drei Ausschläge des Theilkreises an einer festen Marke abgelesen und die Abnahme derselben als ein Mafs der Zähigkeit des Oeles angesehen. Ein Wasser- oder Paraffinbad erlaubt die Temperatur des Oeles zu ändern. *Bs.*

Eugène Mesnard. Appareil nouveau pour la mesure de l'intensité des parfums [3]). — Es handelt sich hier um einen Versuch, mit Hülfe einer möglichst exacten Methode die Stärke eines Parfums zahlenmäfsig festzustellen. Die Methode beruht auf der Verwendung folgender beiden Thatsachen. Zunächst läfst sich der Geruch eines Parfums gewissermafsen compensiren durch eine andere riechende Substanz; bei einem Ueberschufs des einen oder anderen Riechmittels tritt dessen Geruch sogleich deutlich hervor, so dafs der neutrale Punkt scharf erkennbar ist. Es wird hier also der Geruchssinn gleichsam als Indicator oder Nullinstrument gebraucht. Als ständigen Vergleichskörper benutzt der

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 325—329. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 172—177. Ref.: Chem. Centr. 64, II, 516. — [3]) Compt. rend. 116, 1461—1464.

Verfasser das Terpentinöl, ermittelt also zunächst das Mengenverhältnifs, in welchem der zu untersuchende Stoff in Luft von Terpentinöl neutralisirt wird. Die Concentration des Terpentinöldampfes wird alsdann mit Hülfe seines Einflusses auf die Phosphorescenz des Phosphors bestimmt. Die Bestimmung der kleinen Substanzmengen der zu untersuchenden Riechstoffe geschieht mit Hülfe eines kleinen Apparates, der aus zwei planconvexen Linsen von sehr grofsem Krümmungsradius besteht, so dafs die auf einander gelegten Linsen grofse Newton'sche Farbenringe zeigen. In dem engen Zwischenraum der beiden Linsen breitet sich ein kleines Tröpfchen zu einem grofsen Kreise aus, aus dessen Durchmesser genau genug das Volumen der Substanz ermittelt werden kann. 1 cmm ergab z. B. einen Kreis von 20 mm Durchmesser. Als ein erster Schritt auf dem Wege, Geruchsintensitäten exact zu vergleichen, erscheint die Methode jedenfalls sehr beachtenswerth. *Bs.*

Vorlesungsversuche.

N. Hesehus. Ein Vorlesungsversuch zur relativen Messung der Wärmeleitung von Metallen nach der Methode von Ingenhoufs[1]). — Man biegt mehrere gleich lange, mit Paraffin überzogene Stäbe aus verschiedenen Metallen an einem Ende um einen gleichen Winkel um und lehnt sie gegen eine hohe Wanne so, dafs die umgebogenen Enden in die Wanne hineinragen, während die Stäbe einen gleichen Winkel mit dem Tisch bilden. Auf die Stäbe setzt man in gleicher Höhe Sättel aus Paraffin, die durch dünnes Kupferblech lose an den Stäben haften. Beim Erhitzen der umgebogenen Enden durch Wasserdampf, der in der Wanne entwickelt wird, gleiten die Paraffinsättel an den Stäben mit verschiedener Geschwindigkeit und bis zu verschiedenen Tiefen abwärts. Nach Eintritt des stationären Gleichgewichtes stehen die Quadrate der Sattelabstände von den erwärmten Stabenden zu einander im Verhältnifs der Wärmeleitungscoëfficienten der Metallstäbe. *Bdl.*

R. Lüpke. Einige Versuche über Lichtabsorption mittelst des Heintz'schen Lampenofens[2]). — Der Lampenofen ist ein

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [2] 24, 153—155; Ann. Phys. Beibl. 17, 646—647. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 6, 288—290; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 673—674.

Bunsenbrenner, bei dem das Gas aus zahlreichen, in einer Reihe befindlichen Oeffnungen herausströmt. Das Gas mischt sich mit Luft und tritt aus der 4 mm breiten Schneide eines keilförmigen Prismas heraus. Die Flamme ist nicht leuchtend und sehr heifs. Man erhält ein sehr lange andauerndes Natriumlicht, wenn man auf die äufserste Kante des Schlitzes Asbestfäden legt, die in concentrirte Salzlösung getaucht worden waren. Mit Hülfe dieser Flamme kann man das Kirchhoff'sche Gesetz demonstriren, da eine vor die stark gelbe Flamme gestellte Famme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners, in dem Chlornatrium verdampft wird, vollkommen schwarz erscheint. *Bdl.*

L. E. O. de Visser. Ein Vorlesungsversuch[1]). — Um den Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt demonstriren zu können, wählt der Verfasser die Essigsäure, die sich beim Schmelzen ausdehnt, deren Schmelzpunkt also durch Druck erhöht und zwar sehr wesentlich erhöht wird. Ein enges, starkwandiges Rohr, etwa von 1 mm Radius und 6 mm Wandstärke, wird an einem Ende zugeschmolzen, am anderen eng ausgezogen, so dafs die Wände des ausgezogenen Theiles möglichst stark bleiben und das Ganze nicht länger als 15 cm ist. Mit der Oeffnung nach oben taucht man das Rohr in Essigsäure, die sich in einem Reagensglase befindet und die Spitze bedeckt. Durch abwechselndes Evacuiren der Luft über dem Reagensglase und Herstellen atmosphärischen Druckes erreicht man es leicht, dafs das Capillarrohr mit Essigsäure gefüllt wird. Man nimmt es aus dem Cylinder, taucht seine Spitze in Essigsäure und kühlt das Rohr durch mit Aether befeuchtete Watte ab, so dafs die Essigsäure erstarrt, sich contrahirt und neue Essigsäure ansaugt. Man nimmt das Rohr aus der Essigsäure, wobei unter Zunahme der Contraction durch die Erstarrung etwas Luft in das Rohr eindringt. Dann schmilzt man die Spitze zu und bringt das Rohr für den Versuch in Wasser von unter 15°. Beim Erwärmen des Wassers auf 15° schmilzt ein Theil der Essigsäure, dehnt sich dabei aus und bewirkt eine Drucksteigerung im Rohre, die ein Schmelzen des Restes verhindert. Man kann den Schmelzpunkt auf 40,5° steigern, woraus sich ein Druck von 1000 Atm. berechnet. Die Zertrümmerung des Rohres durch den starken inneren Druck ist gefahrlos. *Bdl.*

Der von V. Dvořák[2]) beschriebene verbesserte Diffusions-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 154—156. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 6, 193—194; Chem. Centr. 64, I, 922.

apparat besteht aus einer Thonzelle, welche durch einen Kork fest verschlossen ist, durch welchen eine gebogene Glasröhre führt. Diese ist mit Hülfe eines möglichst dünnwandigen Gummischlauches mit einem 2 mm dicken und 45 mm langen Glasrohre verbunden, welches im Inneren etwas Weingeist enthält. Um die Diffusion zu zeigen, hält man ein mit Wasserstoff oder Leuchtgas gefülltes Becherglas verkehrt über die Thonzelle oder stellt die Thonzelle in ein mit Kohlensäure gefülltes Becherglas und durch die dabei erfolgende Verschiebung des Weingeistsäulchens wird der Austritt bezw. Eintritt des Gases angezeigt. *Wt.*

W. Simon. Models for illustrating the relationship between gas volumes and molecular weights [1]). — Halbkugeln, die nach Art der Illuminationsballons zusammenfaltbar sind, sollen je zwei oder mehr zu Kugeln zusammengefügt werden. Alle Halbkugeln und demnach auch die aus ihnen gebildeten Kugeln haben gleichen Durchmesser. Jede Kugel soll ein Molekül repräsentiren und es soll dadurch, dafs man mehrere gleichartige in gleich grofse Glasgefäfse giebt, demonstrirt werden, dafs alle Gase in gleichem Volumen gleich viel Moleküle enthalten. Die Halbkugeln sollen für jedes Element verschiedene Farbe und solche Gewichte haben, die den relativen Atomgewichten entsprechen. Die Wägung der mit verschiedenen Kugeln gefüllten Glasgefäfse ergiebt die Litergewichte der Gase und die gewichtsanalytische Zusammensetzung der Stoffe. *Bdl.*

Max Rosenfeld. Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium [2]). — Zur Ausführung des Versuches bringt man 0,5 g gepulvertes Magnesium in ein kurzes Stück Verbrennungsrohr, welches an einer Seite mit einer Gasentwickelungsröhre, an der anderen mit einem Glaskolben, in dem sich etwas Wasser befindet, verbunden wird. Man erwärmt sehr vorsichtig und leitet dann so viel Wasserdampf über, dafs das Magnesium nur verglimmt. Man erhält auf diese Weise einen gleichmäfsigen, ruhigen Wasserstoffstrom. — Will man aber die blendende Lichterscheinung vorführen, mit der das Magnesium verbrennt, so mufs man vorher das Metall stärker erwärmen und darauf einen raschen Wasserdampfstrom über dasselbe leiten. Die Röhre zerspringt an der Stelle, wo das Magnesium verbrennt. *Mt.*

R. Lüpke. Versuche über Verbrennung [3]). — Die *Verbrennung*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 542—543. — [2]) Ber. 26, 59—60. — [3]) Ref.: Chem. Centr. 64, II, 677—679; nach Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 6, 284—288.

von Schwefel in Sauerstoff bewirkt man in einem Kolben von 750 ccm, der zwei einander gegenüber liegende, lang ausgezogene Tuben hat. Ein Tubus taucht in Wasser, welches durch Lackmus blau gefärbt ist, der andere Tubus wird, nachdem der Kolben mit Sauerstoff gefüllt ist, mit einem Kork verschlossen, in dem ein Verbrennungslöffel mit brennendem Schwefel befestigt ist. Man beobachtet die intensivere Verbrennung des Schwefels im reinen Sauerstoff, ferner die Bildung einer gasförmigen Verbindung bei der Verbrennung, die von Wasser absorbirt wird, da dieses allmählich in die Höhe steigt. Dafs die Verbindung mit Wasser eine Säure bildet, erkennt man an der Röthung der Flüssigkeit. Wenn die Verbrennung langsamer wird, so kann man sie wieder durch langsames Herumführen des Kolbens im Kreise intensiver machen, da hierdurch das Schwefeldioxyd gelöst wird; der Verf. führt dies darauf zurück, dafs eine chemische Reaction sich bei Ansammlung der Reactionsproducte verlangsamt und bei deren Entfernung wieder beschleunigt. Die Verbrennung von Natrium und Phosphor kann man wegen der grofsen Verbrennungswärme auf diesem Wege nicht demonstriren. — Um die langsame *Sauerstoffverbindung beim Rosten des Eisens* zu zeigen, verbindet man den Kolben, in dem das Rosten einer 1 cm weiten Eisendrahtspirale von 10 g in etwa 300 ccm feuchter, kohlensäurehaltiger Luft erfolgt, mit einem mit Indigolösung gefüllten Manometer. Der Kolben ist, um Temperaturschwankungen zu verhindern, von Wasser von Zimmertemperatur umgeben. Das Manometer steigt nach 30 Minuten 1,7 cm, nach 60 Minuten 6,6 cm, nach zwei Stunden 13 cm; der Gasverbrauch ist nach einer Stunde 0,18 ccm. — Wenn man *Magnesium* in einer geschlossenen, mit Hahn versehenen Flasche verbrennen läfst, kann man den Sauerstoffverbrauch an dem Eindringen von Luft oder Wasser nach erfolgter Kühlung auf die Anfangstemperatur bei Oeffnung des Hahnes erkennen. — Läfst man *Schwefel* in einem mit einem Quecksilbermanometer verbundenen Kolben verbrennen, so kann man demonstriren, dafs das Verbrennungsproduct dasselbe Volumen besitzt, wie der verbrauchte Sauerstoff, da das Manometer, nachdem der Kolben sich auf die Ausgangstemperatur abgekühlt hat, den ursprünglichen Stand einnimmt. Amylalkohol wird in einem Reagensrohr zum Sieden erhitzt und angezündet. Von der brennenden Flüssigkeit giefst man einen Theil auf einen Porcellanteller, einen anderen auf einen Kupferteller. Auf letzterem erlischt die Flamme weit eher wegen der besseren Leitfähigkeit des Kupfers für die Wärme. *Bdl.*

Hans Schulze. Die Verbrennung von Ammoniak als Vorlesungsversuch [1]). — Die Ammoniakflamme erzeugt man gewöhnlich dadurch, dafs man durch das Centrum eines Gas-Rundbrenners Ammoniak führt. Die Hitze des Flammenringes befähigt das Ammoniak, weiter zu brennen, da seine eigene, durch die Verbrennung frei werdende Wärme unzureichend ist. Verfasser ersetzt das Leuchtgas durch Wasserstoff. Der Apparat besteht aus einem gewöhnlichen ⊥-Rohr, dessen angesetzter, verticaler Schenkel an der oberen Oeffnung ein zusammengerolltes Platinblech trägt, damit die Flamme nicht durch das Natriumglas gelb gefärbt wird. Leitet man durch die eine seitliche Oeffnung Wasserstoff in kleiner, kaum sichtbarer Flamme und durch die andere Ammoniakgas ein, so erhält man eine beständig weiter brennende Ammoniakflamme. *Mt.*

Nach M. Rosenfeld [2]) wird das Verbrennen von Zink erreicht, indem man 30 bis 40 g Zink in einer flachen Porcellanschale bis über den Schmelzpunkt erhitzt und dann ein erbsengrofses Stück Natrium hinzufügt. Ist auf diese Weise durch das brennende Natrium das Zink zur Entzündung gebracht, so bläst man sofort einen Luftstrom in das glimmende Metall. Das Zink verbrennt auf diese Weise sehr lebhaft, und die Flamme ist trotz der Gegenwart des Natriums intensiv bläulichweifs. *Wt.*

Nach Demselben [2]) gelingt das Verbrennen von Quecksilber in der Weise, dafs man etwa 20 g Quecksilber in einem Porcellantiegel erhitzt, bis es zu verdampfen anfängt, und nun in das Quecksilber nach und nach so viel Kalium in kleinen Stücken einträgt, dafs das entstehende Amalgam nach dem Erkalten fest wird. Das Amalgam wird dann in einem Kolben bis über den Schmelzpunkt erhitzt und gleichzeitig ein mäfsig starker Luftstrom über dasselbe geleitet. Es tritt nun sehr bald der Augenblick ein, wo sich ein grofser Theil des Quecksilbers fast plötzlich in graue Asche verwandelt, und erhitzt man jetzt unter fortgesetztem Durchleiten von Luft stärker, so nimmt die Asche allmählich braunrothe Farbe an. *Wt.*

M. Rosenfeld [3]) empfiehlt die bei der Vereinigung von Schwefel mit Quecksilber sich ergebenden verschiedenen Erscheinungen in der Weise zur Demonstration zu bringen, dafs man Quecksilber (6,3 g) in bis zur Dünnflüssigkeit (in einem etwas geneigt gehaltenen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase)

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 37. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 923: nach Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 6, 196. — [3]) Chemikerzeit. 17, 245 (Repert.).

erhitzten Schwefel (1 g) einträgt. Die zuerst hierbei entstehende schwarze, syrupartige Masse wird nach und nach schwammig und das zuerst sich einstellende prasselnde Geräusch verschwindet allmählich. Darauf wird das Röhrchen von vorn nach hinten so lange stark erhitzt, bis das auf der Unterseite befindliche Sulfid verschwindet und sich an der oberen Fläche ansetzt. Es bildet dann ein glänzendes schwarzes Sublimat, welches beim Verreiben ein dunkelrothes Pulver giebt. *Wt.*

R. Lüpke[1]) beschrieb einige Versuche zur Demonstration chemisch-technologischer Processe mittelst des Hempel'schen Ofens. Zur Demonstration des *Kalkbrennens* erhitzt man nach ihm 10 g nicht zu feinkörnigen Marmor ungefähr 15 Minuten im Ofen. Der nach dem Abkühlen zu bestimmende Gewichtsverlust beträgt ungefähr 4,4 g. — Die Umwandlung des Natriumsulfats in *Soda* nach dem Leblanc-Verfahren wird in der Weise gezeigt, dafs das Gemisch von 13 Thln. Natriumsulfat, 9 Thln. gefälltem Calciumcarbonat und 2 Thln. Holzkohlenpulver 20 Minuten lang im Ofen erhitzt und die Schmelze nach dem Abkühlen schnell mit Wasser extrahirt wird. — Zur *Natronwasserglas*-Darstellung werden 4 g Aetznatron im Ofen im Porcellantiegel geschmolzen, nach und nach die gleiche Gewichtsmenge Quarzsand dazu gegeben und das Gemisch noch eine viertel Stunde im Ofen erhitzt, wonach es gröfstentheils geschmolzen ist. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit 40 ccm Wasser erhitzt und in der wässerigen filtrirten Flüssigkeit die Kieselsäure nachgewiesen. — Ein richtiges *Natronkalkglas* im Hempel'schen Ofen darzustellen, gelang Lüpke nicht. — Zur Darstellung von *Natriumstannat* wird Zinnerz (6 g) nach vorangegangenem Abrösten fein pulverisirt in schmelzendes Aetznatron (4 g) eingetragen und 15 Minuten im Ofen erhitzt. — Die Bildung von *Kaliumchromat* bezw. *-dichromat* kann mit Hülfe des Hempel'schen Ofens in der Weise demonstrirt werden, dafs man 2 g fein pulverisirten Chromeisenstein mit 6 g eines aus gleichen Theilen Salpeter und Pottasche bestehenden Gemisches eine halbe Stunde glüht und die Schmelze mit heifsem Wasser (ca. 100 ccm) auslaugt. — Zur Darstellung von *Natriumaluminat* werden 3 g fein gepulverter Bauxit mit 12 g calcinirter Soda eine halbe Stunde im Ofen erhitzt und die Masse nach dem Abkühlen mit Wasser extrahirt. — Ferner kann die Reduction von *Zinn-*, *Blei-*, *Kupfer- und Eisenoxyd* im Hempel'schen Ofen gezeigt werden. Dagegen läfst sich eine genügende Reduction des *Zinkoxyds* im Hempel'-

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, 185 (Repert.).

schen Ofen nicht erreichen. — Zur Darstellung von ***Messing*** im Hempel'schen Ofen fertige man sich aus einem angefeuchteten Gemisch von 100 g Zinkstaub und 40 g feinem Kohlenpulver erbsengrofse Kügelchen, trockne dieselben an der Luft, überstreue 14 g davon mit 6 g Kupferfeilspänen und erhitze sie eine halbe Stunde etwa im Ofen im bedeckten Tiegel, nach welcher Zeit sich der Messingregulus ausgiefsen läfst. *Wt.*

Allgemeines.

E. Nickel. Ueber graphochemisches Rechnen. Theil IV. Zur Theorie der Umsetzungsgleichungen bei der englischen Kupferarbeit [1]. — Es wird ein Mittel angegeben, um die Mengenverhältnisse von fünf Veränderlichen, von denen vier unabhängig veränderlich sind, durch Zeichnung in der Ebene auszudrücken, und die fünfte abhängige Veränderliche aus den vier unabhängigen Veränderlichen graphisch zu bestimmen. Das Verfahren wird zur Berechnung der Ausbeuten aus der Beschickung bei der Kupferarbeit benutzt. *Bdl.*

E. Nickel. Ueber graphochemisches Rechnen. Theil V. Zur Graphochemie der Röstreactionsarbeit bei der Bleigewinnung [2]. — Bei der Röstreactionsarbeit wird Bleiglanz durch Rösten zunächst in ein Gemenge von Bleisulfid, Bleisulfat und Bleioxyd übergeführt, die bei höherer Erhitzung mit einander unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Blei reagiren. Ueber die Ausbeuten bei wechselnder Zusammensetzung des Röstgutes kann man sich aus bestimmten, vom Verf. entwickelten graphischen Schematen leicht Aufschlufs verschaffen. *Bdl.*

E. Nickel. Ueber graphochemisches Rechnen. Theil VI. Das graphochemische System der Oxyde und Oxydcombinationen [3]. — Man kann für jedes Oxyd $R_a O_b$ einen *Sauerstoffdurchschnitt* $n = \frac{b}{a}$ berechnen, aus dem sich der Sauerstoffgehalt eindeutig ergiebt. Wählt man für die Oxyde aller Elemente eine graphische Darstellung mit den Atomgewichten als Coordinaten und den Sauerstoffdurchschnitten als Abscissen, so erhält man eine Tafel für alle Oxyde aller Elemente, die manche Vortheile bietet. Vom Nullpunkt des Coordinatensystems kann man Strahlen ziehen, die

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 11, 265—274. — [2] Daselbst 11, 598—607. — [3] Daselbst 12, 663—669.

die Tafel in Felder so eintheilt, dafs jedes Feld die Oxyde mit einem Procentgehalt an Sauerstoff enthält, die innerhalb gewisser, beliebig enger Grenzen liegen. Man kann also durch graphische Interpolation bequem für jedes Oxyd den Procentgehalt an Sauerstoff ermitteln. Aufserdem kann man aber auf einer solchen Tafel die Oxyde von gleichem Molekulargewicht, von gleicher Molekularwärme etc. durch Strahlen mit einander verbinden und erhält dadurch manche Aufschlüsse, die die gewöhnliche Anordnung nach dem periodischen System nicht bieten kann, weil dabei von jedem Element nur ein Oxyd, nicht die Gesammtheit aller Oxyde aufgenommen werden kann. Bei Oxydcombinationen, namentlich Säuren, Basen und Salzen, bestimmt man den Sauerstoffdurchschnitt n durch Division der Summe der vom Sauerstoff verschiedenen Atome in die Summe der Sauerstoffatome, z. B. $CaCO_3$ $n = 1,5$, $CaAl_2Si_2O_9$ $n = 1,6$. Stellt man ferner für die vom Sauerstoff verschiedenen Elemente ein mittleres Atomgewicht fest, also für $CaCO_3$ $^1/_2(40 + 12) = 26$, für $CaAl_2Si_2O_8$ $^1/_5(45 + 2.27 + 2.28) = 30$, so kann man auch hier eine graphische Darstellung geben, in der die Sauerstoffdurchschnitte und mittleren Atomgewichte Coordinaten und Abscissen sind und aus der sich z. B. die Sauerstoffprocentgehalte leicht ablesen lassen. Von Interesse ist es, dafs bei vielen isomorphen Salzen, bei denen die chemische Analogie zu fehlen scheint, die Sauerstoffdurchschnitte gleich sind, z. B. bei Kalkspath und Natriumnitrat 1,5, bei Albit und Anorthit 1,6. *Bdl.*

L. Storch. Anwendung der Lehren der physikalischen Chemie für die Zwecke der analytischen und technischen Chemie [1]). — Verfasser beschäftigt sich mit den verschiedenen Anwendungen der Gefrierpunktserniedrigung für praktische Zwecke: aus den bekannten Formeln der Gefrierpunktserniedrigung kann man berechnen, wie concentrirt eine als strömende Kühlflüssigkeit dienende Lösung sein mufs, damit sie bei einer bestimmten Temperatur nicht erstarrt; es läfst sich ferner berechnen, durch welche Zusätze das Nitroglycerin am Gefrieren am besten verhindert wird; kryoskopisch läfst sich die Reinheit der Essigsäure viel bequemer als auf mafsanalytischem Wege finden; im Phenol kann man auf diese Weise den Gehalt an Wasser und Orthokresol bestimmen. *Br.*

Clemens Winkler. Ueber künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Grofsbetriebe [2]). — 1. *Schwefelkies* bildet sich

---

[1]) Ber. österr. Ges. Förd. chem. Ind. **15**, 100; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 593—594. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 445—447.

beim Einschmelzen des bei der Schwefelregeneration aus Sodarückständen nach M. Schaffer erzeugten Schwefels bei 2 Atm. Dampfdruck in dem gufseisernen Rohre, durch welches vor der Entleerung des Schmelzkessels der Dampf, gemengt mit Schwefelwasserstoff, abgeblasen wird. Der Schwefelkies, welcher bis zu 1 cm Dicke anwächst, ist kryptokrystallin, hat bei 15° ein specifisches Gewicht von 4,7336 und die normale Zusammensetzung; er verwittert leicht, wie viele natürliche Kiese, unter Bildung von neutralem Ferrisulfat, basischem Ferrisulfat und Schwefel. 2. *Gyps* bildet sich aus den zur Verarbeitung auf Schwefel gelangenden, im Wesentlichen aus Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat bestehenden Laugen der oxydirend behandelten Sodarückstände in wohl ausgebildeten, monoklinen, vielfach verzwillingten Krystallen, die bis zu 1 cm Kantenlänge besitzen und durch Schwefeleisen grünlich gefärbt sind. 3. *Trona* entsteht bei der Verarbeitung der nicht vollständig calcinirten Ammoniaksoda auf Krystallsoda in prachtvollen wasserklaren Krystallen von der Zusammensetzung $Na_3H(CO_3)_2 + 2H_2O$. 4. *Natrium-Magnesium-Chlorocarbonat* wurde erhalten bei der Verarbeitung stark chlormagnesiumhaltiger Salzsoole auf Soda nach dem Solvay-Verfahren. Es setzte sich im Inneren des Röhrenkühlapparates, durch den die mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gesättigte Soole flofs, in bis zu 10 cm starken Inkrustationen ab. Die Verbindung ist im Wesentlichen ein Chlorocarbonat des Natriums und Magnesiums mit geringen Mengen Ammonium und Calcium. Aus der Analyse berechnet sich eine Verbindung: Na_2CO_3, $MgCO_3$, $NaCl$, die Verfasser als ein kohlensaures Natrium auffafst, dessen Natriumgehalt zu einem Viertel durch den einwerthigen Rest MgCl ersetzt ist, also als $Na_3(MgCl)(CO_3)_2$. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem Wasser allmählich unter Abscheidung von kohlensaurem Magnesium zersetzt nach dem Vorgange: $Na_3(MgCl)(CO_3)_2 = Na_2CO_3 + MgCO_3 + NaCl$. In derselben Weise geht die Zersetzung beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasrohre vor sich. Die Krystalle sind krummflächig und zeigen anormale Doppelbrechung; sie bestehen wahrscheinlich aus regulären Octaëdern. *Bm.*

B. Reinitzer. Ueber künstliche Trona [1]. — Zu vorstehender Arbeit von Cl. Winkler über die künstliche Trona theilt Verf. mit, dafs er für die von ihm untersuchte künstliche Trona, die dieselben Eigenschaften zeigte wie die natürliche, nicht eine der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 573—575.

damals für letztere geltenden Klaproth'schen Analyse entsprechende Zusammensetzung: $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, sondern dieselbe wie Cl. Winkler, nämlich $Na_2CO_3 . NaHCO_3 + 2H_2O$, gefunden habe[1]). *Bm.*

Cl. Winkler. Ueber künstliche Trona[2]). — Verfasser berichtigt nach vorstehendem Referat seine ersten Angaben. *Bm.*

Metalloide.

Wasserstoff, Sauerstoff.

T. L. Phipson. Sur l'origine de l'oxygène atmosphérique[3]). — Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Pflanzen festgestellt, dafs dieselben in einer Atmosphäre von Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff längere Zeit leben können. Convolvulus arvensis kann in einer Stickstoffatmosphäre lange leben, wenn man Kohlensäure hinzutreten läfst. In einer Stickstoffatmosphäre, die ein Drittel Kohlensäure enthielt, gedieh dieselbe sehr gut und nach einigen Wochen näherte sich die Zusammensetzung ein wenig derjenigen der Luft, ohne dafs das Volumen verändert war. Nach der Ansicht des Verfassers bestand die Atmosphäre der Erde ursprünglich aus Stickstoff, zu dem sich die Kohlensäure aus der vulcanischen Thätigkeit gesellte; dagegen ist der Sauerstoff der Atmosphäre das Product des vegetativen Lebens, das dem animalischen vorausging. *Bm.*

Th. Schloesing fils. Sur les échanges d'acide carbonique et d'oxygène entre les plantes et l'atmosphère[4]). — Im Anschlufs an frühere Versuche[5]) über den *Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre* wurde ermittelt, dafs das Verhältnifs von verschwundenem Kohlendioxyd und entwickeltem Sauerstoff $\frac{CO_2}{O}$ beim Lein 0,9, bei der Erbse 0,95, beim Senf 0,87 bis 0,88 beträgt, wonach die Ergebnisse der früheren Versuche bestätigt erscheinen. Bei Versuchen, die mit Algen angestellt wurden, ergab sich das Verhältnifs $\frac{CO_2}{O} = 0{,}77$. *Ld.*

---

[1]) Beschrieben von V. v. Zepharovich, Zeitschr. Kryst. **13**, 135. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 599. — [3]) Compt. rend. **117**, 309—310. — [4]) Daselbst, S. 756—759 und 813—816. — [5]) Daselbst **115**, 881.

Tonneau. Einfaches Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff[1]. — Die Darstellung von Sauerstoff zu Inhalationszwecken wird nach folgendem Verfahren empfohlen: In eine 2 bis 3 Liter fassende Woulff'sche Flasche, die drei Oeffnungen besitzt, bringt man je 100 bis 200 g Mangansuperoxyd und Baryumsuperoxyd, fügt so viel Wasser zu, dafs beide Substanzen gerade bedeckt werden, und übergiefst, um bei eintretender Reaction Schaumbildung zu verhindern, mit einer dünnen Oelschicht. In der mittleren Oeffnung wird ein Hahn mit Trichter angebracht, der concentrirte Essigsäure enthält. Die eine der verbleibenden Oeffnungen trägt ein Glasrohr, das mit einer Waschflasche verbunden ist, aus der ein Gummischlauch mit Mundstück zum Munde des Kranken führt. In der anderen Oeffnung ist ein Glasrohr mit Kautschukschlauch und Gummibirne angebracht. Durch Pressen der letzteren wird Luftzufuhr ermöglicht, durch die sich eine zu heftige Sauerstoffentwickelung mäfsigen läfst. Die Sauerstoffentwickelung beginnt, sobald man einige Cubikcentimeter Essigsäure zufliefsen läfst. *Mt.*

L. Chapmann. Darstellung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft[2]. — Ein Gemenge von Aetznatron und Braunstein wird durch den Sauerstoff der Luft zu Manganat oxydirt und dieses wird durch Wasserdampfeinleiten unter Abscheidung von freiem Sauerstoff wieder reducirt. Zur Verhütung der Entmischung wird Natriumsulfat zugesetzt, und die Operationen werden mit der geschmolzenen Masse vorgenommen. Doch dürfen dann nicht eiserne Gefäfse verwendet werden. *v. Lb.*

D. B. Dott[3]) empfiehlt als *eine bequeme Methode zur Erzeugung eines constanten Stromes Sauerstoff* die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf körnigen Braunstein. Der Sauerstoff ist rein, namentlich chlorfrei. *Ps.*

C. F. Claus und J. A. Elsner. Herstellung von Sauerstoff aus Calciumplumbat, D. R.-P. Nr. 71 307[4]. — Mit dem zu Kugeln oder dergl. geformten Gemisch von Bleioxyd und kohlensaurem Kalk wird eine Reihe von Kammern ausgefüllt, in welche die vorher auf die erforderliche Temperatur gebrachte Luft oder Kohlensäure eingeleitet wird, während nach dem früheren Patent, Nr. 55 604, die Luft oder Kohlensäure und die benutzte Masse in dem Apparate selbst erhitzt wurde. Der zu dieser Erhitzung

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 222 (Repert.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 708, E. P. Nr. 11504. — [3]) Pharm. J. 52, 702. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 709—710.

dienende Apparat, sowie die Anordnung der Kammern und Canäle werden eingehend beschrieben. *Bm.*

K. Olszewski und A. Witkowski. Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs[1]). — Mit Hülfe der Totalreflexion wurde der Brechungscoëfficient des flüssigen Sauerstoffs zu 1,2235 für die Natriumlinie gefunden. Zwischen λ 577 und 570, dem intensivsten Theil der gelbgrünen Absorptionsbande des flüssigen Sauerstoffs, gingen 84 bis 89 Proc. des auffallenden Lichtes durch eine Schicht von 1 mm. Zwischen λ 630 und 638 gingen 88 Proc. des angewandten Lichtes durch die Schicht. *Bdl.*

Dewar. Magnetische Eigenschaften von flüssigem Sauerstoff[2]). — Flüssiger Sauerstoff wurde unter Anwendung von flüssigem Aethylen und Stickoxydul als Kühlflüssigkeiten dargestellt. Er ist eine schwach bläuliche Flüssigkeit, siedet bei — 180° und hat bei — 182° die normale Dampfdichte. Zwei Absorptionsstreifen im Sonnenspectrum sind durch gasförmigen Sauerstoff verursacht; dieselben Absorptionsstreifen zeigt auch der flüssige Sauerstoff. Flüssiger Sauerstoff ist stark magnetisch. Bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs hört die Lichtempfindlichkeit der photographischen Platte nicht auf. Die Keime von Fäulnifserregern werden durch längeren Aufenthalt in flüssigem Sauerstoff nicht getödtet. Dagegen werden Kalium, Natrium und Phosphor von flüssigem Sauerstoff nicht angegriffen. *Bdl.*

Alfred Beill. Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Ozonbildung[3]). — Bei gleicher Temperatur und Stromstärke ist die Ozonbildung beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Ozonisationsröhre um so stärker, je schneller der Sauerstoff die Röhre passirt. Dann aber ist die Ozonbildung vor allem abhängig von der Temperatur. Quantitative Versuche hierüber wurden in einem eingehend beschriebenen Apparat angestellt, in dem die Ozonisation mittelst eines Rumkorff'schen Inductionsapparates erfolgte. Die Berechnung der gebildeten Ozonmenge geschah auf Grund der Volumverminderung oder bei niederen Temperaturen durch Titration mittelst arseniger Säure. Der Sauerstoff wurde aus Mangansuperoxyd entwickelt. Alle Versuche wurden bei einer Stromstärke von 2,6 Amp., einer Funkenlänge von 22,5 mm und einer Ozonisationsdauer von 30 Minuten an-

---

[1]) Naturw. Rundsch. 8, 75. — [2]) Chem. News **67**, 210—211. — [3]) Sitzber. Akad. Wiss. Wien. (Math.-naturw. Cl.) **102**, Abth. II b., 10—19; Monatsh. Chem. **14**, 71—80.

gestellt, die gebildete Ozonmenge betrug bei mit Schwefelsäure getrocknetem Sauerstoff in Procenten des Sauerstoffs, z. B.:

bei	0°	+ 10°	+ 25°	+ 35°	+ 59°
	4,7 u. 5,6	5,0	3,4 u. 4,4	3,0 u. 4,1	2,1 u. 3,0
bei	+ 78°	+ 109°	+ 132°	+ 170°	
	1,3 u. 1,6	0,6 u. 0,8	0,3 Proc.	Spur.	

Bei mit Chlorcalcium getrocknetem Sauerstoff wurde gefunden an gebildeter Ozonmenge:

bei	+ 20°	0°	— 20°	— 46°	— 73°
	5,2 Proc.	6,8 Proc.	7,7 u. 7,9 Proc.	9,2 Proc.	10,4 Proc. des Sauerstoffs

Mit abnehmender Temperatur wächst somit der Ozongehalt in reinem Sauerstoff ständig, aber sehr langsam, letzteres vermuthlich in Folge der abnehmenden Leitungsfähigkeit des reinen Sauerstoffs bei fallender Temperatur. Aus diesem Grunde wurde bei den niederen Temperaturen mit Chlorcalcium getrocknet, wodurch der Sauerstoff etwas Feuchtigkeit behielt. Zum Schlufs weist Verfasser noch auf einen eigenthümlichen Zustand des Sauerstoffs hin (nämlich, dafs sich der desozonisirte Sauerstoff nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit wieder ozonisiren liefs), den er bei seinen Vorversuchen beim Desozonisiren des Sauerstoffs mittelst glühenden Platindrahtes beobachtete und den er auf eine Veränderung des letzteren durch starkes Glühen zurückführt. *Bm.*

O. Brunck. Ozonbildung bei höheren Temperaturen [1]. — Es wird gezeigt, dafs bei der Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und chlorsaurem Kali der angebliche Chlorgehalt des Sauerstoffs Ozon sei, da das Ozon entgegen den früheren Ansichten gegen hohe Temperaturen eine ziemliche Beständigkeit aufweist. Doch erhält man die Ozonbeimischung nur, wenn das Chlorat mit einem indifferenten Körper gemengt ist, während das reine Chlorat auch nur reinen Sauerstoff liefert. Aus Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd wurde Ozon gewonnen, während Mangansuperoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd solches nur beim Erhitzen mit Kaliumchlorat lieferten. *v. Lb.*

W. A. Shenstone und Martin Priest. Studies on the formation of ozone from oxygen. Part. II. [2]. — Nachdem durch frühere Untersuchungen gezeigt worden war (Transact. **51**, 610), dafs vollkommen gereinigter und trockener Sauerstoff sich in Ozon durch dunkle elektrische Entladung verwandeln läfst, werden nunmehr Versuche beschrieben, die sich mit dem Einflufs

[1]) Ber. 26, 1790—1794. — [2]) Chem. Soc. J. **63**, 938—961.

der Potentialdifferenz der Elektroden, der Zahl der Entladungen in der Zeiteinheit und der Form des Ozonapparates auf die Ausbeute an Ozon beschäftigen. Diese drei Factoren sind bis dahin nur sehr unvollständig untersucht worden. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs ein bekanntes Volumen Sauerstoff in einem Ozonapparat nach Brodie der Einwirkung von Entladungen unterworfen und die gebildete Ozonmenge aus der Volumänderung berechnet wurde, die mit Hülfe eines Quecksilbermanometers beobachtet werden konnte; dabei wurde Sorge getragen, dafs das Ozon mit dem Quecksilber nicht in directe Berührung kam. Die Entladungen wurden entweder durch einen Inductionsapparat oder eine Influenzmaschine erzeugt. Die erhaltenen Resultate, die unter einander gute Uebereinstimmung zeigen, lassen sich kurz folgendermafsen zusammenfassen. Die bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck erzeugte Maximalmenge Ozon ist von der Potentialdifferenz unabhängig, wenn diese zwischen 33 und 69 C.-G.-S.-Einheiten liegt, und der Zwischenraum, durch welchen die Entladungen gehen, nicht an irgend einem Punkte zu schmal ist. Wenn der Weg, welchen die Entladungen zurücklegen, an irgend einer Stelle sehr kurz ist, so ist die in Maximo (bei bestimmter Temperatur und Druck) zu erreichende Ozonmenge umgekehrt proportional den angewandten Potentialdifferenzen. Die Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff in einem gegebenen Apparat und bei bestimmter Temperatur und Druck in Ozon verwandelt wird, ist bei gröfseren Potentialdifferenzen gröfser, als bei kleinen. Das Maximum an Ozon, welches in einem bestimmten Apparat erzeugt werden kann, ist kleiner, wenn die Zahl der Entladungen in der Zeiteinheit sehr grofs ist, als wenn sie klein ist. Bei einer bestimmten Potentialdifferenz, Temperatur und Druck wird der gröfste Gehalt an Ozon in einem Apparate erreicht, der aus sehr dünnem Glase besteht, und bei dem der Zwischenraum zwischen der äufseren und inneren Röhre sehr eng ist; ein solcher Apparat wirkt aber sehr langsam, wenn die Mischung seines Gasinhalts nur durch Diffusion bewirkt wird. Unter gleichen Bedingungen wirkt ein Inductionsapparat besser als eine Influenzmaschine; die Entladungen einer Influenzmaschine vermindern aber nicht den Ozongehalt eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches, auch wenn dieser Gehalt gröfser ist, als der mit Hülfe der Influenzmaschine zu erreichende. Auf Grund aller dieser Versuche nehmen die Verf. an, dafs nicht durch die stille Entladung direct Ozon gebildet wird, sondern nur die Sauerstoffmoleküle in Atome gespalten

werden, die sich dann je nach den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen mehr oder weniger vollständig zu Ozon verbinden. *Br.*

A. M. Villon. L'ozonisation industrielle[1]. — Verfasser hat einen Ozonisator zur technischen Ozonisirung von Sauerstoff und Luft construirt, der auf einem ganz neuen Princip beruht, nämlich auf der Verwendung der Tesla'schen Ströme von hoher Spannung und grofser Frequenz. *Bm.*

H. N. Warren. The Combination of oxygen with hydrogen[2]. — Eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff verbindet sich zu Wasser, wenn dieselbe auf 180 Atmosphären gebracht wird, mit grofser Heftigkeit. Kleine, ausgewählte Glasröhren, in welche Platinelektroden eingeschmolzen waren, und in die 1 ccm angesäuertes Wasser gegeben wurde, wurden nach dem Zuschmelzen und Eintauchen in Wasser der Wirkung eines elektrischen Stromes von 6 Volts ausgesetzt. Nach 25 Minuten langer Einwirkung trat unter Flammenerscheinung und Zertrümmerung der Röhre eine heftige Explosion ein. *Bm.*

C. A. Seyler. Note on the supersaturation of solutions of oxygen in water[3]. — Bei der Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs vergeht oft längere Zeit, bevor die entnommene Probe untersucht werden kann. Durch das längere Stehen wird die Temperatur oft erhöht, und es lag deshalb die Annahme nahe, dafs diese Temperaturerhöhung Gasabgabe herbeiführt. Verfasser hat durch seine Untersuchungen festgestellt, dafs Wasser, welches bei niederer Temperatur mit Sauerstoff gesättigt ist, auch nach längerem Stehen bei höherer Temperatur den gleichen Sauerstoffgehalt zeigt, sobald starkes Schütteln der Proben vermieden wird. *Mt.*

A. E. Richardson. Die Lösung von Luft im Meerwasser[4]. — Das Meerwasser kann in grofsen Tiefen sein eigenes und selbst ein gröfseres Volum Luft in Lösung halten, weil dort der höhere Druck die Löslichkeit der Luft vermehrt. *Brt.*

G. Tolomei. Ueber die Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer[5]. — Die im Handel vorkommenden natürlichen *Eisenwässer* enthalten nur sehr wenig Eisen, weil dies von den sogen. Eisenbacterien gefällt wird. *Brt.*

E. Haselhoff. Die schädliche Wirkung von nickelhaltigem

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 730—731. — [2]) Chem. News 67, 195. — [3]) Daselbst, S. 87. — [4]) Daselbst, S. 99. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 144.

Wasser auf die Pflanzen [1]). — Die Nickelwalzwerke geben den Landwirthen oft Grund zu Beschwerden, da durch die Wirkung der Abwässer die Entwickelung der Pflanzen sehr gehemmt wird. Verfasser hat festgestellt, dafs schon 2,5 mg Nickeloxydul genügten, um das Wachsthum der Pflanzen zu hindern, ja selbst um Pflanzen zum Absterben zu bringen. Demnach kann man auf die aufserordentliche Giftigkeit der Nickelsalze für die Pflanze schliefsen. *Mt.*

Marco T. Lecco. Ueber Verwendung der Bleiröhren für Wasserleitungszwecke [2]). — Verfasser hat den Einflufs des Belgrader Wasserleitungswassers, dessen genaue Analyse angeführt wird, auf die Bleirohre, in denen das Wasser über Nacht gestanden hat, experimentell geprüft. Er benutzt, um den Bleigehalt im Wasser zu bestimmen, nachfolgende colorimetrische Methode: 1 Liter des zu prüfenden Wassers wird nach Zusatz von 5 ccm Eisessig auf 100 ccm eingeengt und dann mit 1 bis 2 Tropfen verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (1 Thl. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser wird mit 2 Thln. Wasser verdünnt) versetzt. Zu gleicher Zeit verarbeitet man auf dieselbe Weise 1 Liter von demselben Wasser, das eine Zeit lang gelaufen hat und vollkommen bleifrei sein mufs und wendet dieses Wasser als Vergleichsobject an. Wenn im Wasser, das einige Zeit im Bleirohr war, das Blei nachgewiesen wird, setzt man zu der anderen bleifreien Wasserprobe so lange von einer Bleilösung, die in 1 ccm 0,1 mg Blei enthält, bis die beiden auf gleiches Wasservolumen concentrirten Wasserproben gleich gefärbt sind. Auf diese Weise lassen sich noch 0,05 mg Blei pro Liter leicht erkennen. Bei seinen Versuchen constatirte Verfasser, dafs die lösende Wirkung des Wassers anfangs auf die frische Bleiröhre bedeutender war als später. Beim blofsen Durchlaufen des Wassers durch die Bleiröhre konnte Blei nicht entdeckt werden, während das Wasser, das in einem drei Monate gebrauchten Rohre 24 Stunden gestanden hatte, pro Liter gegen 0,3 mg Blei enthielt. Die Löslichkeit des Bleies ist vielleicht durch die freie Kohlensäure (60 mg in 1 Liter) zu erklären, die das Belgrader Wasserleitungswasser enthält. Es dürfte daher immer rathsam sein, das Wasser vor dem Gebrauche einige Zeit laufen zu lassen. *Tr.*

B. Proskauer. Beitrag zur Frage der Bleiaufnahme durch

---

[1]) Chem. Centr. **65**, I, 54; Landw. Jahrb. **22**, 862—867. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 1431—1432.

Quellwasser[1]). — In der Stadt Kalau kamen bald, nachdem daselbst eine Wasserleitung in Betrieb gesetzt wurde, schwere Bleivergiftungen vor. Die Untersuchung des Leitungswassers ergab an manchen Stellen einen Bleigehalt von weit über 10 mg im Liter, den das Wasser während des Stehens in den Röhren während der Nacht aufgenommen hatte. Das Leitungswasser enthielt viel freie Kohlensäure und war aufserdem noch, wie die Sauerstoffbestimmungen bewiesen, mit der Luft in Berührung gekommen. Die Bewohner sind jetzt verpflichtet, Morgens wenigstens 10 Liter Wasser abzulassen, ehe sie ihren Bedarf entnehmen. Allmählich werden die Bleirohre durch Eisenrohre ersetzt. *Mt.*

N. Saytzeff. Analyse des Alexejew'schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle[2]). — Der Verfasser hat das schwefelhaltige Wasser von *Alexejew*, einem in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Orte, analysirt. Es sei auf die Abhandlung verwiesen. *Brt.*

K. Natterer. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer[3]). — Verfasser berichtete über die chemische Untersuchung von *Wasser* und von *Grundproben* aus dem östlichen Mittelmeer. Es sei auf die inhaltreiche, sehr interessante Abhandlung verwiesen. *Brt.*

T. A. Glendinning. Die Salze der Brauereiwässer[4]). — Gypshaltige Wässer eignen sich besonders zur Herstellung heller Biere, während für dunkle Biere die an Alkalicarbonaten und Sulfaten reichen Wässer besser sind. Die Kohlensäure wird bei den Analysen auf Kalk und Magnesia, und die Schwefelsäure auf Magnesia und Kalk verrechnet. Das Chlor, welches nicht an Kali und Natron gebunden ist, wird als $MgCl_2$ verrechnet. Die Salpetersäure wurde colorimetrisch bestimmt. (Die Zutheilung bestimmter Säuren einer Lösung zu bestimmten Basen derselben hat nach der gegenwärtigen wissenschaftlichen Auffassung, wo es sich um solche Verdünnungen handelt, keinen Zweck.) *v. Lb.*

M. Ivánoff. Versuche über die Desinfection der städtischen Abwässer mit Schwefelsäure[5]). — *Berliner* und *Potsdamer* Canaljauche wurde einmal mit Cholera-Reincultur inficirt, das andere Mal, um die natürlichen Verhältnisse nachzuahmen, mit kleinen Quantitäten eines Cholerastuhles versetzt. Während bei dem Ber-

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 227; Zeitschr. Hyg. 14, 292—298. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 518—521. — [3]) Monatsh. Chem. 14, 624. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 124—127. — [5]) Zeitschr. Hyg. 15, 86—88.

liner Canalwasser schon ein Zusatz von 0,04 Proc. Schwefelsäure genügte, um innerhalb 15 Minuten alle Cholerabacillen zu vernichten, erforderte die dreimal so stark verunreinigte Potsdamer Canaljauche dazu 0,08 Proc. Schwefelsäure. Allgemein dürfte ein Zusatz von 0,08 Proc. Schwefelsäure auch bei sehr stark verunreinigten Canalwässern in 15 Minuten alle Cholerabacterien tödten. Die Mischung mufs, um diese Wirkung zu erzielen, eine ziemlich stark saure Reaction zeigen. Hinsichtlich der Kosten ist die Schwefelsäuredesinfection nächst der Kalkdesinfection die billigste. *Rh.*

Arthur Richardson. Die Einwirkung des Lichtes auf Phenol[1]). — Bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Phenol in Gegenwart von Wasser wird Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Dasselbe wurde nachgewiesen durch Titansäure, die in Phenol, welches Wasserstoffsuperoxyd gelöst enthält, eine Gelbfärbung hervorruft, während reines Phenol keine Färbung giebt. Zur Bestätigung wurde auch die Jodkaliumstärkeprobe und aufserdem die Chromsäurereaction versucht. Die Ausführung letzterer Probe geschah wie folgt: Ein Theil der wässerigen Phenollösung wurde mit reinem Aether geschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben und dann die wässerige Schicht mit reinem Aether und wenigen Tropfen einer verdünnten Chromsäurelösung behandelt. — Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd scheint weniger durch eine längere Lichteinwirkung als durch eine gewisse Lichtintensität hervorgerufen zu werden. Beim Entstehen von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt gleichzeitig Rothfärbung des Phenols. *Mt.*

G. Carrara. Ueber das Molekulargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds[2]). — Unter Vermeidung der Berührung der Lösungen mit Platingegenständen wurde die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Wasserstoffsuperoxyd festgestellt. Es ergab sich aus ihr das der Formel H_2O_2 entsprechende Molekulargewicht. Aus dem Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds in wässerigen Lösungen ergiebt sich, dafs auch im Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff einen abnormen Refractionswerth besitzt. — Die blaue ätherische Lösung, die durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Chromsäure gebildet wird, hat ein Absorptionsband, das zwischen λ 6046 und λ 5617 am intensivsten ist. *Bdl.*

W. R. Orndorff und J. White. Das Molekulargewicht von

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 415—416. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 498.

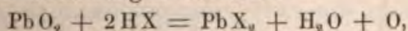
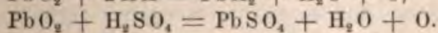
Wasserstoffsuperoxyd und Benzoylsuperoxyd[1]). — Von Tammann war das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxyds früher[2]) als der Formel H_4O_4 entsprechend auf kryoskopischem Wege gefunden worden. Weil diese Formel aber eine Dreiwerthigkeit des Sauerstoffs bedingen würde, glaubten Orndorff und White die Richtigkeit der Tammann'schen Bestimmungen anzweifeln zu sollen und unterzogen dieselben einer Nachprüfung. Das zur Verwendung kommende Wasserstoffsuperoxyd wurde sorgfältig nach der von Henriot[3]) angegebenen Methode gereinigt und nachher auf seine Reinheit geprüft. Von dem erhaltenen (noch wasserhaltigen) Präparate wurde eine abgemessene Menge in das Wasser des Gefrierapparates eingetragen. Nach Bestimmung des Gefrierpunktes der so erhaltenen Lösung wurde das thatsächlich darin vorhandene Wasserstoffsuperoxyd mittelst Kaliumpermanganat maſsanalytisch bestimmt. Eine Berechnung der Versuche ergab durchweg Molekulargewichte zwischen 32,1 bis 35, die von dem theoretischen, der Formel H_2O_2 entsprechenden (34) nicht allzu weit abweichen. Zum Vergleich werden die von Carrara[4]) erhaltenen Zahlen herangezogen, welche dieselben Werthe ergeben, wenn auch diese Messungen wohl nicht ganz so exact sein dürften, wie die von Orndorff und White. Die von Tammann gefundenen Molekulargewichte schwanken zwischen 51,4 und 32,2 und zwar zeigt sich auffallender Weise, daſs das Molekulargewicht mit steigender Concentration abnimmt und sich dem Werthe für H_2O_2 nähert. Eine indirecte Prüfung für die Molekülgröſse des Wasserstoffsuperoxyds führten Orndorff und White dann noch aus, indem sie ein Derivat desselben, das Benzoylsuperoxyd, $(C_6H_5CO)_2O_2$, nach der Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode untersuchten. Auch hier ergaben sich durchweg Molekulargewichte, die der obigen Formel entsprachen und dadurch mittelbar die Formel H_2O_2 für das Wasserstoffsuperoxyd wahrscheinlich machen. Die abweichenden Ergebnisse Tammann's glauben sie damit erklären zu sollen, daſs derselbe bei den kryoskopischen Versuchen Platinrührer benutzte, durch welche bekanntlich eine katalytische Zersetzung des H_2O_2 eingeleitet wird. *R.*

G. Tammann. Ueber das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxyds[5]). — Auf Grund der Resultate, die Orndorff und White in der vorstehend referirten Arbeit erhalten hatten, nahm

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 63—72. — [2]) Daselbst 4, 441. — [3]) Compt. rend. 100, 57, 192. — [4]) Gazz. chim. ital. 10, 1. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 431—432.

Tammann eine Wiederholung seiner früheren[1]) Messungen vor. Er fand jetzt gleichfalls in Uebereinstimmung mit Carrara und mit Orndorff und White Molekulargewichte, die für Wasserstoffsuperoxyd die Formel H_2O_2 bedingten. Seine früheren abweichenden Resultate glaubt er darauf zurückführen zu sollen, dafs die verdünnten Lösungen (in welchen zu hohe Molekulargewichte gefunden waren) durch Verdünnung der concentrirten hergestellt wurden und dafs dabei eine theilweise Zersetzung des H_2O_2 im Laufe der Zeit eintrat. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd war deshalb kleiner als berechnet wurde, und somit ergaben sich zu hohe Werthe für das Molekulargewicht. *R.*

T. Gigli. Beitrag zum Studium des Wasserstoffsuperoxyds[2]). — Verfasser fand, dafs reines Wasserstoffsuperoxyd, das er durch Destillation einer 3 proc. Lösung gewann, und in dem sich keine fremde Säure nachweisen liefs, sauer reagirt und dafs das Wasserstoffsuperoxyd demnach als eine schwache Säure zu betrachten sei. Thénard hat zuerst behauptet, dafs, während Mangansuperoxyd Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, ohne selbst Veränderungen zu erleiden, bei Berührung des letzteren mit Bleisuperoxyd beide Körper reducirt werden nach der Gleichung: $PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$. Verfasser dagegen erhielt, als er gleiche Mengen 3 proc. Wasserstoffsuperoxyds mit Mangansuperoxyd bezw. Bleisuperoxyd unter zwei mit Quecksilber gefüllten und über Quecksilber umgekehrten Glasglocken in Berührung brachte, gleiche Mengen Sauerstoff, und zwar war in beiden Fällen nur der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds frei geworden. Beide Reactionen gehören daher zu den sogen. Contactwirkungen. Den Umstand, dafs Bleisuperoxyd bei Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd des Handels zum Theil in ein weifses, dem Bleihydrat gleichendes Pulver verwandelt wird, was für eine Reaction im Sinne der Gleichung $PbO_2 + H_2O_2 = Pb(OH)_2 + O_2$ zu sprechen scheint, schreibt Verfasser der Anwesenheit fremder Säuren in dem Wasserstoffsuperoxyd zu, durch welche ein Theil des Bleisuperoxyds sich nach folgenden Gleichungen zersetzt:


$$PbO_2 + 2HX = PbX_2 + H_2O + O,$$

$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + O.$$

Die Richtigkeit dieser Ansicht wird dadurch bewiesen, dafs durch Destillation von Säuren befreites Wasserstoffsuperoxyd das Bleisuperoxyd nicht bleicht. *Bm.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 441. — [2]) Ref.: Chemikerzeit. Rep. 17, 186—187.

A. Gottstein. Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Zellen [1]). — Bezüglich der Frage, welchem Bestandtheil der Zelle die Wirkung zukommt, Wasserstoffsuperoxyd zu spalten, hat sich Folgendes ergeben: 1. Die Fähigkeit der Zelle, Wasserstoffsuperoxyd zu spalten, ist nicht an das Leben derselben gebunden. 2. Diese Fähigkeit ist auf das in der Zelle enthaltene Nucleïn zurückzuführen. 3. Auch die Mikroorganismen bewirken energische Spaltung des Wasserstoffsuperoxyds. 4. Die Spaltung des Wasserstoffsuperoxyds ist als makroskopische Reaction auf Bacterien benutzbar. *Ld.*

Em. Schoene. Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen [2]). — Die Abhandlung richtet sich gegen eine Reihe von Aufsätzen von L. Ilosvay de N. Ilosva, welche zu beweisen suchen, dafs in der Luft und deren Niederschlägen kein Wasserstoffsuperoxyd und auch kein Ozon vorkommen, sondern alle die Reactionen, aus welchen man auf die Existenz dieser Körper geschlossen hat, von der in der Luft enthaltenen salpetrigen Säure herrühren, zu deren Nachweis er sich der Griefs'schen Reaction mit Sulfanilsäure und Naphtylamin bedient. Die wesentlichsten Argumente, welche Ilosvay de N. Ilosva anführt, sind folgende: 1. Die Reactionen mit Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol, sowie mit Guajactinctur und Malzextract, durch welche das Superoxyd vorzugsweise in der Atmosphäre nachgewiesen wird, sind angeblich nicht charakteristisch für dieses, sollen vielmehr auch erhalten werden mit salpetriger Säure. — 2. Durch die Reagentien, welche nach Ilosvay de N. Ilosva allein für Wasserstoffsuperoxyd charakteristisch sein sollen, ist in den atmosphärischen Niederschlägen niemals das Superoxyd nachgewiesen. — 3. Es sollen keine chemischen Processe bekannt sein, durch welche das Wasserstoffsuperoxyd und das Ozon in der Natur entstehen können. — 4. Beim Processe der raschen Verbrennung soll Ozon gar nicht gebildet werden, Wasserstoffsuperoxyd aber nur unter Bedingungen, unter welchen es nicht in die Luft gelangen kann. — 5. Als Hauptargument führt er das negative Resultat eigener Versuche an, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon in der Luft nachzuweisen. Zu 1. führt Verfasser an, dafs von Ilosvay de N. Ilosva der von vielen Chemikern nach sorgfältiger experimenteller Prüfung be-

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 536—537; nach Virchow's Arch. 133, 295—307. — [2]) Ber. 26, 3011—3027.

nutzte Nachweis für irrthümlich erklärt wird, ohne dafs er selbst durch sorgfältige experimentelle Prüfung das Gegentheil bewiesen hat. Zu 2. führt er an, dafs Wasserstoffsuperoxyd nicht nachzuweisen ist mit den Reagentien, welche er allein charakteristisch für dasselbe hält. Eigentlich erkennt er nur ein charakteristisches und sicheres Reagens an, die Lösung der Titansäure in concentrirter Schwefelsäure. Die Chromsäureätherreaction läfst er nur dann gelten, wenn die Abwesenheit von Ozon constatirt ist. Diese Reagentien sind nach Ansicht des Verfassers nicht empfindlich genug. Bezüglich des Punktes 3. hält Verfasser seine Ansicht über die Entstehungsweisen des Wasserstoffsuperoxyds aufrecht: a) die stille elektrische Entladung; b) die Einwirkung des Sonnenlichtes. Ferner führt er als Quelle an, dafs viele flüchtige organische Substanzen, wie Aether, Alkohol, Terpene und ätherische Oele unter dem Einflusse des Sonnenlichtes und in Berührung mit der Luft aus der letzteren Sauerstoff aufnehmen und bei der Behandlung mit Wasser an dieses dann Wasserstoffsuperoxyd abgeben. Durch Untersuchungen hat er constatirt, dafs die Luft im Winter arm an Wasserstoffsuperoxyd ist, dafs der Gehalt mit der Zunahme der Vegetation steigt und im Juli am gröfsten ist. Er glaubt annehmen zu dürfen, dafs die von den Pflanzen ausgehauchten ätherischen Substanzen unter obigen Bedingungen Wasserstoffsuperoxyd zu liefern im Stande seien. Zu 4. führt Verfasser die Angaben von G. Meifsner, H. Struve, A. Schuller und A. R. Leeds an, welche beweisen, dafs Wasserstoffsuperoxyd in frei brennenden Flammen, besonders in der des Wasserstoffs, entsteht. Zu 5. zeigt Verfasser, dafs die Anordnung und Ausführung der Versuche Ilosvay de N. Ilosva's durchaus ungenügend waren, um die in der Luft enthaltenen geringen Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachweisen zu können. *Bm.*

Halogene.

A. Speranski. Ueber die elektrische Leitfähigkeit und den Gefrierpunkt der wässerigen Lösungen einiger Fluoride[1]. — Untersucht wurden Eisenfluorid, Chromtrifluorid und Aluminiumfluorid. $FeFl_3$ und $CrFl_3$ zeigen in wässeriger Lösung nur wenig elektrolytische Dissociation. Aus den Gefrierpunktsbestimmungen folgt, dafs in den concentrirten Lösungen die Doppelmoleküle

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, I, 304—309; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 505.

Fe_2Fl_6 und Cr_2Fl_6 neben den einfachen Molekülen enthalten sind. Die violette Modification des Chromfluorids leitet die Elektricität fast dreimal so gut als die grüne. Auch für Fluoraluminium ist das Molekulargewicht gröfser, als der Formel $AlFl_3$ entspricht. *Hz.*

F. Flawitzky. Die Classification der Haloidsalze nach der Theorie der chemischen Formen[1]. — Der Verfasser erweitert seine Theorie[2], die, auf der Constanz der Werthigkeit begründet, auch die sogenannten molekularen Verbindungen umfafst, und führt im Besonderen für die Salze der siebenwerthigen Gruppe — der Halogene — eine vollständige Ableitung aller 40 Formen durch, die aus der „Ortho"säure, $R(OH)_7$, durch Substitution, Wasseraustritt und Bildung ungesättigter Verbindungen entstehen. Die Prüfung der Theorie führt der Verfasser an den Salzen und Säuren der Halogene aus, deren Hydrate auf die Grundformen zurückgeführt werden. Die Subchloride und ähnliche Verbindungen werden als Mischformen oder Anhydride aus zwei Grundformen gedeutet. Daran schliefsen sich die Arbeiten von:

J. Panfiloff, Ueber die Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums[3],

A. Bogorodsky, Ueber die hydratischen Formen des Brom- und Chlorlithiums[4], und

A. Thirsoff, Ueber das Trihydrat des Jodlithiums[5], in denen die nach der obigen Theorie vorauszusetzenden „gewöhnlichen" Hydrate und die „höheren" (mit sechswerthigem Sauerstoff) beschrieben und in das System eingeordnet werden. *St.*

Fribourg. Sur le chlor liquide[6]. — Verfasser beschreibt die Apparate zur Gewinnung, sowie die Gefäfse zum Transport des flüssigen Chlors und empfiehlt die Verwendung desselben in der Industrie und im Laboratorium. *Bm.*

K. Angström und W. Palmaer. Das ultrarothe Spectrum des Chlors und des Chlorwasserstoffs[7]. — Angström und Palmaer haben die Absorption des Chlorgases und des Chlorwasserstoffgases im ultrarothen Theile des Spectrums mit dem Spectrobolometer untersucht. Das Chlor besitzt einen schwachen Absorptionsstreifen mit Maximum der Absorption für die Wellen-

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 223—275. — [2] Cf. J. pr. Chem. 46, 57—85 u. Ber. 26, 1534. — [3] J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 262—275; Ref.: Ber. 26, 761. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 316—342; Ref.: Ber. 26, 762. — [5] J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 467—472; Ref.: Ber. 26, 1005. — [6] Bull. soc. chim. [3] 9, 351—353. — [7] Öfvers. K. Svensk. Akad. Förh. 1893, S. 389; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 902.

länge 4,28 μ. Der Chlorwasserstoff besitzt einen viel stärkeren Absorptionsstreifen mit Maximum der Absorption für die Wellenlänge 3,41 μ. Die Lage dieses Absorptionsmaximums stimmt überein mit dem von Julius gefundenen Maximum für die Strahlung einer im Chlorgas brennenden Wasserstoffflamme. *R.*

C. Kellner. Erhöhung der chemischen Energie des Chlors [1]). D. R.-P. Nr. 69780. — Um das Chlor für Bleichzwecke reactionsfähiger zu machen, setzt Kellner dasselbe in einem vielfach gewundenen Canal dunkeln elektrischen Entladungen aus. *Bs.*

C. F. Townsend. Étude comparée des divers systèmes de production du chlore [2]). — Verfasser bespricht die verschiedenen Verfahren zur Darstellung des Chlors und die Bedeutung derselben in der Praxis. Für die Leblanc-Sodafabrikation sind namentlich das Weldon-Verfahren und das Deacon-Hurter'sche Verfahren von Bedeutung. Gute Erfolge scheint das Salpetersäure-Verfahren zu versprechen, da nach demselben die Gesammtchlormenge gewonnen werden kann, während das Weldon-Verfahren nur die Hälfte und das Deacon-Hurter'sche nur ein Drittel des Chloridchlors an freiem Chlor liefert; doch bietet das Salpetersäure-Verfahren zur Zeit noch zu grofse technische Schwierigkeiten. Für die Solvay-Sodafabrikation, bei welcher das Chlor als Chlorcalcium bisher unbenutzt abfällt, und die Stafsfurter Industrie, welche grofse Mengen Chlormagnesium abfliefsen läfst, welche beide Industrien auszunutzen bestrebt sind, wurden zur Chlorgewinnung das Weldon-Péchiney'sche und neuerdings das Ludwig Mond'sche Verfahren ausgearbeitet und patentirt. Das Weldon-Péchiney'sche Verfahren ist wegen der erforderlichen hohen Temperatur (800 bis 1000° C.) und der Schwierigkeit, hinreichend widerstandsfähige Apparate herzustellen, von zweifelhaftem Werth. Nach dem neuen Verfahren von Ludwig Mond wird das Chlorammonium nicht mit Kalk zersetzt, sondern nach dem Auskrystallisiren bei 300° in einem Bade von geschmolzenem Zinkchlorid verdampft und der Dampf über Magnesia bezw. eine aus 100 Thln. Magnesia, 70 Thln. Thon und 6 Thln. Kalk bestehende Masse geleitet. Das dabei entstehende Chlormagnesium wird, wie bei dem Verfahren von Weldon-Péchiney, durch auf 1000° erhitzte Luft zersetzt. Verfasser betrachtet das Verfahren vom thermochemischen Gesichtspunkt aus und kommt zu dem Resultat, dafs dasselbe wegen seiner Kostspieligkeit in

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 526. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, 789—793.

der Praxis wohl kaum jemals eine Anwendung finden werde. Dagegen versprechen die elektrolytischen Verfahren einen grofsen Erfolg, wenn es gelingt, hinreichend billige Elektricitätsquellen zu gewinnen. *Bm.*

F. M. Lyte u. O. J. Steinhart. Zur Herstellung von Chlor aus den Rückständen der Ammoniaksodafabrikation [1]). D. R.-P. Nr. 68718. — Der nach der Wechselwirkung von Mangansuperoxyd, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Wasser beim Erhitzen von regenerirtem Braunstein mit Calciummagnesiumchlorid erhaltene, aus Manganchlorid, Magnesiumhydrat und Calciumchlorid bestehende Rückstand wird mit Wasser gekocht, damit sich das Manganoxyd und ein Theil der Magnesia abscheidet. Die hierbei erhaltene Lösung von Calcium- und Magnesiumchlorid (mit wenig Manganchlorid) gelangt in den Chlorentwickler zurück und dient nach Zusatz von Mangansuperoxyd und einer neuen Menge Magnesiumchlorid, welche das Chlor der Abwässer enthält, zur weiteren Chlorgewinnung. Das Verfahren wird an der Hand eines Beispiels und einer graphischen Darstellung desselben erläutert. Nach jedem Kreisprocefs wird eine frische Menge Calciumchlorid in den Procefs gebracht und nahezu sämmtliches Chlor desselben wird nach vorübergehender Bindung an Magnesia als solches gewonnen, während diese Menge Magnesia beständig im Hauptkreise circulirt. Die einzelnen Processe sind durch Formeln erläutert. *Bm.*

Schloesing, vertreten durch Sautter und de Mestral. Perfectionnements dans la préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure de magnésium [2]). Franz. Patent Nr. 214402 vom 11. August 1893, Zusatzpatent zu dem Patent vom 24. Juni 1891. — Da Chlornatrium in einer Lösung von Chlormagnesium leichter löslich ist als in reinem Wasser, so concentrirt man zur Erlangung grofser Chlornatriumkrystalle die Lösung von Chlormagnesium und Chlornatrium durch Wärme bis zu dem Punkte, wo sich Chlornatrium abzuscheiden beginnt, und läfst dann abkühlen. *Bm.*

G. Lunge und C. Pret. Ueber die Darstellung von Chlor mittelst Braunstein und Salpetersäure [3]). — Das Schloesing'sche Verfahren zur Chlordarstellung beruht auf dem Umstande, dafs die Salpetersäure leicht einen Theil ihres Sauerstoffs zu Oxydationen abgiebt, und dafs die entstehenden Stickstoffoxyde, wenn

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 364—366. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, Patente S. 328. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 99—106.

die Reduction nicht zu weit gegangen ist, durch einfache Berührung mit Luftsauerstoff und Wasser wieder in Salpetersäure zurückverwandelt werden können. Schloesing führt dabei als Zwischenkörper das Mangandioxyd ein und verwendet auf 1 Mol. MnO_2 nicht 4, sondern nur 2 Mol. Salzsäure, daneben aber 2 Mol. Salpetersäure. In Folge dessen wird theoretisch sämmtliches Chlor in Freiheit gesetzt, während sämmtliches Mangan in Mangannitrat übergeht, das beim Erhitzen sich in MnO_2 und N_2O_4 spaltet, welche beide, letzteres, nachdem es durch Wasser und Luft in Salpetersäure zurückverwandelt ist, wieder in den Fabrikationsprocefs zurückgeführt werden. Verfasser besprechen die Aussichten des Verfahrens in der Technik. Nach den Angaben Schloesing's wurden vom Chlor der Salzsäure 90 bis 96 Proc. im freien Zustande erhalten, ferner wurden vom Mangandioxyd 93,3 Proc. und von der Salpetersäure 91 Proc. regenerirt. Die Verfasser haben das Verfahren einer experimentellen Untersuchung unterzogen. Sie verwendeten reine Salzsäure vom spec. Gew. 1,184 (= 36,62 Proc. HCl), reine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4245 (= 69,735 Proc. HNO_3) und einen „künstlichen" Braunstein, den sie aus der Rückstandslauge der Chlordarstellung herstellten und der 91,48 Proc. MnO_2 und 8,31 Proc. Wasser enthielt. Sie verwendeten stets 2 g Braunstein und die entsprechend der Gleichung $MnO_2 + 2HCl + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2Cl$ erforderliche Salzsäuremenge und variirten die Menge der Salpetersäure und des Wassers. Der Braunstein wurde in einen Entwicklungskolben mit eingeschliffenem Glasstopfen, in dem ein Tropftrichter und das Gasentbindungsrohr sich befanden, gegeben, darauf wurden hinter einander die Salpetersäure, Salzsäure und das Wasser durch den Tropftrichter eingefüllt, der Kolben im Glycerinbade verschieden stark erhitzt und das Chlor durch Jodkaliumlösung enthaltende Waschflaschen und U-Röhren geleitet. Die 14 angestellten Versuche ergaben, dafs man zur Gewinnung der gröfstmöglichsten Chlormenge (98 bis 99 Proc.) 1. einen Ueberschufs von 75 Proc. Salpetersäure über die theoretische Menge; 2. einen Zusatz von $1/7$ Vol. Wasser zu dem Säuregemenge und 3. eine Temperatur von 135° braucht. Es geht aber nicht alles Chlor im freien Zustande, sondern zum geringen Theil auch als Nitrosylchlorid über. Auch die Regeneration des Mangandioxyds durch Erhitzen auf 250° ist eine vollkommen befriedigende, es wurden 97,5 bis 99,8 Proc. des Mangandioxyds wiedergewonnen. Bei den Versuchen zur Wiedergewinnung der Salpetersäure wurde der Rückstand der Chlorentwicklung in eine tubulirte Retorte

gebracht und nach dem Abdestilliren des Wassers und dem Eintrocknen der Masse das Mangannitrat bei 180 bis 190° plötzlich zersetzt, schliefslich wurde der Rückstand eine bis zwei Stunden auf 250° gehalten. Durch den fortwährend durchgesaugten Luftstrom gelangten die bei der Zersetzung frei werdenden Dämpfe zunächst in eine gekühlte leere Flasche, dann in einen mit Glasperlen beschickten Glasthurm, der von oben mittelst eines Tropftrichters mit Wasser berieselt wurde, darauf in zwei Mitscherlich'sche Vierkugel-U-Röhren, vier Waschflaschen und endlich in eine mit neutraler Lackmuslösung beschickte Flasche, hinter der die Verbindung mit dem Vacuumapparate hergestellt war. Auf diese Weise wurden 84 bis 90 Proc. der Salpetersäure wiedergewonnen. Der Salpetersäureverlust rührt jedoch, wie Verfasser durch besondere Versuche fanden, nur zum geringen Theil von der Bildung von Nitrosylchlorid bei der Chlordestillation her, sondern wahrscheinlich in der Hauptsache aus einem Verlust bei der Regeneration in Folge der schwierigen Regenerirbarkeit des NO zu HNO_3. Man wird nach den Versuchen der Verfasser bei dem Schloesing'schen Verfahren im Grofsen auf einen Verlust von mindestens 10 Proc., vielleicht bis 16 Proc. der Salpetersäure rechnen müssen. Verfasser berichten dann noch über eine Anzahl Versuche, die sie mit reiner Untersalpetersäure anstellten, um den Verlauf der Salpetersäurebildung zu studiren. Hierbei blieben trotz Anwendung einer in einem Wassertroge liegenden Zehnkugelröhre und fünf Drechsel'scher Waschflaschen doch noch 4 bis 11 Proc. unregenerirtes Stickoxyd übrig. *Bm.*

H. W. Wallis. Darstellung von Chlor[1]). D. R.-P. Nr. 71095. — In eine sog. Zersetzungszelle wird Schwefelsäure gegossen und in dieselbe Salzsäure und Salpetersäure gleichzeitig oder ein Gemisch beider als Königswasser eingelassen. Beginnt die lebhafte Reaction schwächer zu werden, so bewirkt ein weiterer Zusatz heifser Schwefelsäure wieder verstärkte Gasentwicklung. Durch Hindurchleiten von Luft durch das Gemisch kann der Procefs günstig beeinflufst werden. Es wird Chlor und Nitrosylchlorid gebildet, die durch Schwefelsäure enthaltende Absorptionsgefäfse geleitet werden, die das Nitrosylchlorid zersetzt in salpetrige Säure und Salzsäure, welch letztere wieder in den Procefs zurückgeführt wird. Man wendet vortheilhaft einen Ueberschufs von Salpetersäure an. Das Chlorgas wird schliefslich durch wässerige Salzsäure, welche die etwa gebildeten Chlorsauerstoffverbindungen

[1]) Zeitschr. angew. Chem 1893, S. 592.

zurückhält, dann durch eine geringe Menge Wasser und endlich, um die letzten Spuren salpetriger Säure zu entfernen, über oder durch ein Metallchlorid, am besten Chlornatrium oder dergleichen, geleitet. *Bm.*

J. E. Gerock. Selenhaltige Salzsäure[1]). — Rohe und auch gereinigte Salzsäuren sollen häufig selenhaltig sein, indem das in der rohen Schwefelsäure enthaltene Selen in die Salzsäure übergeht. Bringt man Kupfer in selenhaltige Salzsäure, so löst es sich schnell auf, indem das Selen als Chlorüberträger dient, und es bleiben glänzende Schuppen von Selenkupfer zurück, die event. mit Arsenkupfer verunreinigt sind. Man erhitzt dieselben im Luftstrom und weist im Sublimat das Selen durch Lösen in Königswasser, Eindampfen, Aufnehmen mit Wasser und Zusatz von Natriumdisulfit nach. Das Selen bildet einen rothen Niederschlag, Arsen dagegen bleibt in Lösung. *Bm.*

Edmund Wagner. Ueber die Rosafärbung der Calciumchloratflüssigkeit[2]). — Verfasser bestätigt die Angaben von T. L. Bailey und P. H. Jones, dafs die auffällige Rosafärbung mancher Calciumchloratflüssigkeiten einzig und allein durch die Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe des Mangans bewirkt sei. Er hat in derartigen rosa gefärbten Lösungen in 5 cm dicker Schicht spectroskopisch das charakteristische Absorptionsspectrum des Permanganats mit den fünf Absorptionsstreifen $D\gamma$, α, β, δ und εF gefunden. *Bm.*

Nieske, vertreten durch Nauhardt. Procédé de fabrication des chlorates[3]). Franz. Pat. Nr. 230261 vom 2. Sept. 1893. — Man leitet einen Chlorstrom in eine Kalk-, Baryt- oder Strontianmilch. Die entstehenden Hypochlorite zersetzt man durch Alkalichloride und führt die Alkalihypochlorite in Chlorate über. Durch Fällung mit Natriumsulfat erhält man einen sehr weifsen schwefelsauren Kalk. *Bm.*

R. Caspari. Ueber Darstellung der Ueberchlorsäure und Kalibestimmung mittelst Ueberchlorsäure bei Gegenwart von schwer- und nichtflüchtigen Säuren[4]). — I. *Darstellung der Ueberchlorsäure.* Die Ueberchlorsäure wird aus chlorsaurem Kali erhalten, welches letztere in überchlorsaures Kali übergeführt, das dann mit Kieselflufssäure zersetzt wird. Man füllt hessische Tiegel von 15 cm Höhe mit mäfsig festgedrücktem, reinem, chlor-

[1]) Pharm. Centr.-H. 34, 360; Ref.: Chem. Centr. [4] 64, II, 253. — [2]) Chemikerzeit. 17, 653. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, II, Patente, S. 329. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 68—74.

saurem Kalium, erhitzt zunächst schwach, nach und nach stärker, bis die Masse in Flufs geräth, und setzt diese Erhitzung fort, bis sich Krusten über der Masse ansetzen und sich letztere zu einem unbeweglichen Brei verdickt; die noch weiter fortgesetzte Erhitzung bewirkt Weiterzersetzung zu Chlorkalium. Die gepulverte Schmelze, welche bei gut geleiteter Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure nur spurenweise Chlorentwicklung giebt, erhitzt man unter kräftigem Umrühren mit etwa dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht an Wasser zum Kochen; nach dem Erkalten wird die Chlorkaliumlösung abgegossen und das rückständige Salz durch Decken mit kaltem Wasser weiter gereinigt und endlich getrocknet. Das Kaliumperchlorat wird in etwa der siebenfachen Gewichtsmenge heifsen Wassers gelöst und unter Umrühren ein wenig mehr Kieselflufssäure als nothwendig zur kochenden Lösung gegeben. Man erhitzt etwa eine Stunde, bis sich keine harten Theilchen von überchlorsaurem Kali erkennen lassen, läfst abkühlen und filtrirt nach dem Absetzen mittelst Filtrirplatte; der Rückstand wird zweckmäfsig nochmals unter Zusatz von etwas Kieselflufssäure mit Wasser ausgekocht. Die klare Säurelösung wird auf dem Wasserbade möglichst concentrirt; nach dem Erkalten und 24 stündigem Stehen scheidet sich alles vorhandene Kali als Kieselfluorkalium und zum geringen Theil als überchlorsaures Kali aus, wovon die Säure durch Filtriren zu trennen ist. Zur Entfernung noch vorhandener Kieselflufssäure und Schwefelsäure wird die Säurelösung mit der gleichen Raummenge Wasser verdünnt und kalt so lange mit Chlorbaryum versetzt, bis ein kleiner Ueberschufs vorhanden ist. Durch Eindampfen der klar abgesetzten Flüssigkeit bis zur beginnenden Entwicklung weifser Perchlorsäurenebel, Verdünnen der kalten Lösung mit Wasser, Zusatz von etwas Schwefelsäure und Filtration nach mehrtägigem Stehen erhält man die zum Gebrauche fertige Ueberchlorsäure. — II. *Kalibestimmung mittelst Ueberchlorsäure bei Gegenwart von schwer- und nichtflüchtigen Säuren.* Man dampft die salzsaure Lösung bis zur Verjagung der freien Salzsäure ab, rührt den Rückstand mit etwa 20 ccm heifsen Wassers an und setzt nicht weniger als die $1\frac{1}{2}$ fache Menge der zur Zersetzung aller vorhandenen Basen nöthigen Menge Ueberchlorsäure zu. Die auf dem Wasserbade bis zur Syrupdickflüssigkeit eingedampfte Salzmasse wird wieder in Wasser gelöst und dann unter Umrühren bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches und bis zur beginnenden Entwicklung weifser Nebel von Ueberchlorsäure eingedampft. Die erkaltete Masse wird mit Waschalkohol (97 Vol.-Proc. + 0,2 Proc.

seines Gewichtes an Ueberchlorsäure) gut verrührt und nach dem Absetzen durch ein Asbeströhrchen decantirt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird diese mit Chlorbaryum zunächst gefällt; ein Ueberschufs von Chlorbaryum stört die Bestimmung des Kaliums nicht. Eine vorherige Abscheidung der Phosphorsäure ist nicht nothwendig. Bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes ist dasselbe durch Kochen der Substanz mit Natronlauge oder Kalkmilch oder durch Glühen zu entfernen. *Hf.*

Giulio Tolomei. Darstellung von Bromwasserstoffsäure[1]. — Bringt man in ein galvanisches Element, das als negativen Pol Kohle enthält, statt der sonst üblichen Salpetersäure in die Thonzelle Wasser, das so viel als möglich gelöstes Brom enthält, und macht durch hinzugesetzte Coaksstückchen die Flüssigkeit zu einem besseren Leiter, so wird beim Schlufs der Kette das Brom durch den entwickelten Wasserstoff in Bromwasserstoff umgewandelt. Befindet sich auf dem Boden der Thonzelle noch Brom, welches das in der Lösung verschwindende ersetzen kann, so geht die Bildung der Bromwasserstoffsäure weiter und man erhält in nicht zu langer Zeit eine hinreichend concentrirte Lösung von Bromwasserstoffsäure. Verfasser beschreibt einen Apparat, der zur Darstellung gröfserer Mengen von Bromwasserstoff geeignet ist. *Bm.*

Spencer U. Pickering. The Hydrates of Hydrogen Bromide[2]. — Die Darstellung des bis dahin unbekannten Schwefelsäurehydrates, $H_2SO_4 . 4 H_2O$, ist einer der sichersten Beweise für die Zuverlässigkeit, mit welcher aus den Unregelmäfsigkeiten der Curven der Dichten und der Siedepunkte auf die Existenz von Hydraten geschlossen werden kann. Andere Beweise für die Richtigkeit sind die Isolirung der beiden nach den Curven von Kolb vorausbestimmten Hydrate der Salpetersäure mit 1 und 3 Mol. Wasser und nur dieser beiden, ferner die Isolirung des Trihydrates der Chlorwasserstoffsäure, für dessen Existenz ein besonders deutlicher Knick in der sonst geraden Curve der Dichten sprach. Bei den wässerigen Bromwasserstofflösungen liefs die Dichtigkeitscurve nur zwei sehr schwache Knicke erkennen. Es gelang dem Verfasser, die beiden entsprechenden Hydrate zu isoliren. Da der Säuregehalt concentrirterer Lösungen wegen der grofsen Dampfspannung der concentrirten Säure durch Zugabe von abgewogenen Wassermengen nicht bestimmt werden konnte, wurde derselbe durch Titration bestimmt. Bei stärkeren

[1] Ref.: Chem. Centr. 64, I, 194; nach l'Orosi 15, 348—350. —
[2] Phil. Mag. [5] 36, 111—119.

Lösungen (44 bis 65 Proc.) zeigte die Curve zwei Knicke, nämlich bei 52 und 60 Proc., von denen jedoch keiner besonders scharf war. Verfasser bestimmte die Gefrierpunkte der Lösungen, um zu sehen, ob den obigen Knicken entsprechende Hydrate isolirt werden konnten, was in der That möglich war. Wenn nämlich die Gefrierpunkte steigen, ein Maximum erlangen und dann wieder fallen, so ist dies ein Beweis, dafs die krystallisirende Substanz eine Verbindung der beiden vorhandenen Substanzen ist. Der Stand des Maximums entspricht der Zusammensetzung der krystallisirenden Verbindung. Wenn durch ein Gefrierpunktsmaximum eine Veränderung in der Krystallisation angezeigt wird, so braucht es noch nicht aus den Dichten der betr. Lösungen erkannt zu werden, dafs eine Verbindung (Hydrat) vorliegt. Die stärkste verwendete Säure enthielt 69 Proc. HBr. Das erste Maximum lag bei einer Säure von circa 69 Proc. HBr, dieses Hydrat ist das Dihydrat, für welches sich 69,23 Proc. berechnen. Das Hydrat schmilzt bei 11,2°. Das zweite Maximum liegt bei einer Säure von circa 60 Proc. (59,6 Proc.) HBr; ihr entspricht ein Trihydrat (HBr . $3H_2O$), welches 60 Proc. HBr fordert. Sein Schmelzpunkt liegt bei — 48°. Dieses Hydrat war durch einen Knick in der Dichtigkeitscurve vorauszusehen. Ein drittes Maximum endlich lag bei einer Säure von circa 53 Proc., welchem Gehalte 3,99 H_2O entsprechen. Die Krystalle (das Tetrahydrat) waren gröfser und durchsichtiger. Dieses ist das zweite Hydrat, das durch die Dichtigkeitscurve angedeutet war. Der Gefrierpunkt dieses Hydrates ist — 55,8°. Bei Lösungen von 47 bis 38 Proc. HBr wurden bis — 80° keine Gefrierpunkte beobachtet, bei einer 43proc. Lösung sogar nicht bis — 95°. Die Curve der Dichten deutet auch noch, indefs unbestimmt, ein Pentahydrat an. Eine diesem entsprechende Lösung (von 47,4 Proc. HBr) hat eine verhältnifsmäfsig grofse Beständigkeit, selbst wenn sie bei einem Druck von 750 bis 1950 mm gekocht wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Salzsäure bei der einem Hydrat entsprechenden Concentration. Bei 38 Proc. HBr-Gehalt der Lösungen fängt die Krystallisation des Wassers an und die Gefrierpunkte steigen allmählich bis 0°. Eine Lücke in der Curve findet sich hier nur bei 25 bis 30 Proc. HBr-Gehalt, die mit den von Topsoe und Verfasser beobachteten Dichtigkeitsbestimmungen übereinstimmt. Es hat sich mithin gezeigt, dafs auch die verhältnifsmäfsig schwachen Knicke in der Dichtigkeitscurve auf bestimmte isolirbare Hydrate hinweisen. *Bm.*

W. A. Shenstone und C. R. Beck. Note on the preparation of platinous chloride and on the interaction of chlorine and mer-

cury [1]). — Erhitzt man Platinchloridchlorwasserstoffsäure in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases auf ca. 360°, so erhält man Platinchlorür, das beim Glühen im Vacuum reineres Chlor giebt, als wenn man nach anderer Methode Platinchlorür gewinnt und daraus Chlor darstellt. Bis auf ganz geringe Spuren konnten die Verunreinigungen des Chlors entfernt werden, wenn Platinchlorür, das auf 360° erhitzt war, noch bei 500° mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt und dann durch Glühen in seine Elemente zerlegt wurde. So dargestelltes, äufserst reines Chlor wirkte viel langsamer auf Quecksilber ein als solches, das noch gröfsere Mengen von Verunreinigungen enthielt. *Mt.*

M. Gläser und W. Kalmann. Eine neue Jodquelle zu Roy in Oesterreich-Schlesien [2]). — Analyse: Die Bestimmung der Halogene wurde derart ausgeführt, dafs Cl, Br und J in Form ihrer Silberverbindungen zusammen gewogen wurden. Jod und Brom wurden in einem besonderen Theile des Wassers nach der Methode von Bunsen bezw. Fresenius bestimmt. Das Wasser enthielt in einem Liter 0,0383 g Jod und 0,1025 g Brom. *Mt.*

Spencer Umfreville Pickering. Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure [3]). — Verfasser hat bereits früher [4]) die Isolirung eines neuen Hydrates der Chlorwasserstoffsäure mit 3 Mol. Wasser beschrieben, dessen Anwesenheit in Lösung durch einen Krümmungswechsel in den Dichten an dem in Rede stehenden Punkte angezeigt wurde. In ähnlicher Weise fand Verfasser später [5]) die Existenz zweier Hydrate der Bromwasserstoffsäure mit 3 bezw. 4 Mol. Wasser aus den Knicken der Dichten und konnte diese beiden Hydrate im krystallisirten Zustande erhalten. In vorliegender Arbeit führt Verfasser eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen von Jodwasserstoffsäurelösungen an. Die gasförmige Säure wurde in eine in einer Kältemischung befindliche Lösung der Säure geleitet, bis das Ganze zu einer Masse grofser, strahlender, weicher Krystalle erstarrte. Der Gefrierpunkt derselben lag bei — 48°. Nach der Analyse stellen dieselben das *Dihydrat* dar, welches 78,33 Proc. HJ enthält. Der Schmelzpunkt der Krystalle würde, wenn man jede Zersetzung ausschliefsen würde, etwas höher als der beobachtete (— 48°) liegen. Auf Zusatz von Wasser sinkt der Gefrierpunkt, bis eine Concentration von 72 bis 73 Proc. erreicht ist. Bei dieser Concentration sind

---

[1]) Chem. News 67, 116—117; Proceedings Chem. Soc. 1893, S. 38—39. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 93, 447—448. — [3]) Ber. 26, 2307—2310. — [4]) Daselbst, S. 277. — [5]) Phil. Mag. 1893, S. 111.

die Krystalle klein und sehr sandig. Die Gefrierpunkte steigen an und fallen dann wieder; das Maximum wird bei 70,4 Proc. HJ-Gehalt (= $HJ + 2,98 H_2O$) erreicht. Das zweite Hydrat ist also das *Trihydrat*, das theoretisch 70,33 Proc. HJ enthält. Jenseits von 60 bis 70 Proc. ändert sich die Krystallisation wiederum, die Gefrierpunkte steigen wieder an und sinken dann von Neuem. Die in dieser Region sich bildenden grofsen, durchsichtigen und sandigen Krystalle enthalten 63,65 Proc. HJ; das entstandene Hydrat ist das *Tetrahydrat*, welches 64,00 Proc. HJ enthält. Endlich fand Verfasser bei verdünnterer Säure noch einen gut markirten Krümmungswechsel bei etwa 30 Proc. HJ-Gehalt, was einer Zusammensetzung $HJ + 17 H_2O$ entspricht. Verfasser giebt zum Schlufs eine Uebersicht über die bis jetzt isolirten Hydrate der drei Haloidsäuren und ihre Schmelzpunkte:

	Schmelzp.		Schmelzp.
HCl, H_2O	?	$HCl, 2H_2O$	— 17,4°
HBr, H_2O	?	$HBr, 2H_2O$	— 11,2°
		$HJ, 2H_2O$	(— 43,0°)
$HCl, 3H_2O$	— 24,8°		
$HBr, 3H_2O$	— 48,0°	$HBr, 4H_2O$	— 55,8°
$HJ, 3H_2O$	— 48,0°	$HJ, 4H_2O$	— 36,5°

Bm.

S. Tanatar. Ueber die beiden Modificationen des Jodmonochlorids [1]). — Nach Stortenbecker giebt es zwei Modificationen des Chlorjods: α-Chlorjod, welches bei 272° schmilzt, und β-Chlorjod, das bei 13,9° schmilzt, sehr unbeständig ist und leicht in α-Chlorjod übergeht. Dagegen geht die Rückverwandlung von α- in β-Chlorjod nur äufserst schwierig vor sich und wird durch etwaige Bildung von Jodtrichlorid durchaus behindert. Verfasser erhitzte α-Chlorjod im Kölbchen mit ausgezogenem Halse bis zur Entfernung des an den kälteren Theilen sich absetzenden Jodtrichlorids. Nach dem Abkühlen wurde der Kolben zugeschmolzen und auf 10° abgekühlt. Auf diese Weise konnte immer β-Chlorjodid erhalten werden, das im zugeschmolzenen Gefäfs auch nach dem Schmelzen und Wiedererkalten beständig blieb und länger als ein Jahr unzersetzt aufbewahrt werden konnte. Beim Abkühlen auf — 15 bis — 20° geht es jedoch in α-Chlorjod über, wie Verfasser annimmt, in Folge vorheriger Bildung von Jodtrichlorid. Beim Impfen des geschmolzenen α-Chlorjodids mit einem Krystall von β-Chlorjod krystallisirt ersteres in langen

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, 97—101.

Prismen. Das β-Chlorjod bildet sechsseitige Täfelchen. Beim Uebergang der β- in die α-Verbindung beträgt die beobachtete Wärmetönung im Mittel + 2,319 cal., beim Krystallisiren der α-Verbindung aus der geschmolzenen α-Verbindung im Mittel ebenfalls + 2,319 cal., aus der geschmolzenen β-Verbindung + 2,322 cal. Es existirt also im geschmolzenen Zustande nur eine Modification. Die Wärmecapacität des geschmolzenen Chlorjods beträgt im Mittel 0,1543, das specifische Gewicht bei 16° im Mittel 3,2856, bei 34° im Mittel 3,2402 (bezogen beide Male auf Wasser von derselben Temperatur = 1). Bei der Einwirkung von Benzol erhielt Verfasser aus beiden Modificationen in gleicher Weise Jodbenzol und etwas krystallisirtes Trichlorbenzol. Trockenes Aethylen wird begierig absorbirt und liefern beide Modificationen Aethylenchlorid und Aethylenjodid und sehr geringe Mengen eines krystallinischen Körpers mit dem Schmelzpunkt 71°, der vielleicht aus den Verbindungen C_2H_4ClJ oder C_2H_2ClJ besteht. *Bm.*

Schwefel, Selen, Tellur.

Jules Gal. Sur le soufre mou trempé à l'état de vapeur[1]). — Verfasser hat beim Auffangen von Schwefeldampf durch die Oberfläche von Wasser elastische Blättchen erhalten, die eine neue Schwefelform darstellen. Diese Versuche wurden vom Verfasser auch auf andere Flüssigkeiten ausgedehnt, die er auf 0° hielt und auf deren Oberfläche er den Schwefeldampf leitete, der in einem kleinen Ballon mit umgebogenem Hals entwickelt wurde. Wasser, Salzsäure, gewöhnliche Salpetersäure, Soda-, Potasche- und schweflige Säurelösungen lieferten dieselben Resultate, nämlich 45 Proc. unlöslichen Schwefel, während bei der Schwefelsäure 75 Proc. und bei Ammoniak nur 15 Proc. des condensirten Schwefels unlöslich waren. Beim Ammoniak war der condensirte Schwefel nicht weich, sondern zerbrechlich. Eine Beziehung zwischen der Elasticität des Schwefels und dem Gehalt desselben an unlöslichem Schwefel ist nicht vorhanden. Eine Abnahme der Menge des unlöslichen Schwefels bei Zunahme der Temperatur des Bades konnte nur bei Schwefel nachgewiesen werden, der im flüssigen Zustande angefeuchtet wurde. Der Vorgang der Bildung von elastischem Schwefel beim Anfeuchten von Schwefeldampf findet auch bei der Destillation von Schwefelkies statt, wobei der Schwefel sich an der Oberfläche des Wassers in elastischen Blätt-

[1]) Compt. rend. 116, 1373—1375.

chen condensirt, die 60 bis 70 Proc. unlöslichen Schwefel enthalten. Man erhält auch den weichen Schwefel, wenn man die Flamme eines schwefelhaltigen Gases (Schwefelwasserstoff- oder Schwefelkohlenstoff) auf die Oberfläche eines kalten Bades leitet. *Bm.*

J. Sweetman Ames. Das wahrscheinliche Spectrum des Schwefels [1]). — Der zur Beobachtung seines Spectrums benutzte Wasserstoff war getrocknet und über Quecksilber aufgefangen. Um das Mitgehen von Quecksilberdämpfen zu verhüten, war Glaswolle und Schwefel in die Röhre eingeschaltet. Von letzterem wurden bei einigen Versuchen wahrscheinlich Spuren mitgerissen, und Ames glaubte eine Reihe neuer, nicht zum Wasserstoff gehöriger Spectrallinien auf die Anwesenheit von Schwefeldämpfen zurückführen zu müssen. Den directen Nachweis konnte er freilich nicht erbringen. Er theilt seine Beobachtung deshalb unter allem Vorbehalt mit, wenn auch die Aehnlichkeit der beobachteten Linien mit denjenigen des Sauerstoffs sehr für seine Vermuthung zu sprechen scheint. *R.*

J. W. Kynaston. Vorschläge zur Behandlung der Abgase bei der Wiedergewinnung des Schwefels nach dem Chance-Claus-Procefs [2]). — Nach einer Kritik der bisherigen Verfahren schlägt der Verfasser vor, die Abgase des Chance-Claus-Processes zum Theil direct über Kalkhydrat mit 25 Proc. ungelöschtem Kalk zu leiten, theils sie vorher durch die Feuerung zu führen, damit man es in der Hand hat, die zum Thiosulfat geeignete Mischung bei völliger Absorption im Kalk zu erhalten. Zur Darstellung des Thiosulfates kocht man die Masse mit Rohsoda, welche mit Kohlensäure gesättigt ist. Zuerst krystallisirt Natriumsulfat aus, weil beim Durchleiten der Gase durch die Feuerung etwas Schwefelsäure entstanden ist, dann Thiosulfat in grofsen Krystallen. *v. Lb.*

Cl. Nicolas. Sur la présence dans les eaux minérales de Barège des composés sulfurés autre que le monosulfure de sodium [3]). — Das Mineralwasser von Barège ist nach verschiedenen Methoden vom Verfasser untersucht. Erstens hat er aus einem Liter den Schwefel als Cadmiumsulfid gefällt, mit Brom oxydirt und als Baryumsulfat gewogen. Zweitens hat er einen Liter Wasser mit 10 ccm in einem Schlösing'schen Apparat destillirt und den aufgefangenen Schwefelwasserstoff mit Brom oxydirt, um ihn als Schwefelsäure bestimmen zu können. Beide Methoden

---

[1]) Chem. News 67, 40. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 319—324. — [3]) J. Pharm. Chim. [5] 27, 128—132.

liefern übereinstimmend höhere Werthe als die Methode von Dupasquier, woraus der Verfasser schliefst, dafs noch andere Schwefelverbindungen zugegen sind als Na_2S. Es wird eine tabellarische Uebersicht der Analysenresultate gegeben. *v. Lb.*

Karl Seubert und M. Elten. Zur Kenntnifs der basischen Metallsulfite [1]. — Beim Zusammenbringen von Zinksulfat mit Natriumsulfit in molekularem Verhältnifs fallen je nach der Concentration und Temperatur der Lösung Sulfite verschiedener Zusammensetzung aus, deren basischstes der Formel $2 ZnSO_3 . 3 Zn(OH)_2$ entspricht und somit dem gewöhnlichen basischen Zinkcarbonat analog ist. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, auch für andere Metalle den Verlauf dieser Reaction zu studiren und festzustellen, ob die doppelte Umsetzung zwischen Metallsalz und Natriumsulfit normal verläuft nach dem Schema $2 \overset{I}{M}\overset{I}{R} + Na_2SO_3 = \overset{I}{M}_2SO_3 + 2 Na\overset{I}{R}$ oder ob und in welchem Umfange die secundäre Reaction $\overset{I}{M}_2SO_3 + 2 HOH = 2 \overset{I}{M}OH + H_2SO_3$, d. h. die Abspaltung von schwefliger Säure und die Bildung von mehr oder weniger basischem Salz, eintritt. Die Darstellung der Sulfite geschah, wo irgend möglich, in der Weise, dafs die wässerige Lösung eines normalen Salzes des betreffenden Metalles mit der äquivalenten Menge Natriumsulfit gleichfalls in wässeriger Lösung zusammengebracht wurde. Um eine Bildung von Doppelsalzen zwischen dem entstandenen Metallsulfit und Natriumsulfit möglichst zu verhüten, wurde die Lösung des letzteren in jene des Metallsalzes unter Umschwenken eingegossen. Die Anordnung der Versuche ist nach Familien und Gruppen des natürlichen Systems gewählt. Die Sulfite der Alkalien sind sämmtlich normal und in Wasser löslich. Gruppe Cu, Ag (Au). Bei der Umsetzung von Cuprisalzen mit Natriumsulfit kann die Reaction verschieden verlaufen. Das normale Sulfit, $CuSO_3$, ist von Abillare und Commaille beim Eintragen von Kupferoxyd in mit Schwefeldioxyd gesättigten absoluten Alkohol erhalten worden. Je $^1/_{10}$ Molekulargewicht $CuSO_4$ und Na_2SO_3 wurden zum Liter gelöst und die Lösungen nach vorheriger Abkühlung auf 3^0 zusammengegossen. Der erhaltene moosgrüne Niederschlag wurde, da er stark zur Oxydation neigte, nach dem Auswaschen noch feucht analysirt. Es ergab sich ein Atomverhältnifs zwischen Kupfer und schwefliger Säure wie 1,881 : 1. Das Salz enthielt somit annähernd 2 At. Kupfer auf einen Rest der schwefligen Säure. *Bm.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 44—95.

Karl Seubert und M. Elten. Zur Kenntnifs der basischen Metallsulfite[1]. — In der Arbeit unter obigem Titel berichten Verfasser auch über einige Sulfite des Berylliums, des Thalliums und des Urans. Ein neutrales Berylliumsulfit, $BeSO_3$, auf nassem Wege durch Vermischen einer genau normalen Chloridlösung mit der berechneten Menge Natriumsulfit zu erhalten, gelang nicht; man erhielt immer ein Sulfit mit dem Verhältnifs $Be:SO_3 = 5{,}5:1$, ziemlich genau der Formel $2\,BeSO_3 . 9\,Be(OH)_2 . 6\,H_2O$ entsprechend. Ein in gleicher Weise dargestelltes Carbonat wies das Atomverhältnifs 6:1 auf. Die Zusammensetzung entspricht hier $BeCO_3 . 5\,Be(OH)_2 . 3\,H_2O$. Dagegen wurde ein neutrales Thalliumsulfit erhalten auf dem Wege $Tl_2SO_4 + Na_2SO_3 = Tl_2SO_3 + Na_2SO_4$. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird dieses Sulfit nicht zersetzt. Uranylsulfit, neutral im Verhältnifs 1:1, mit 4 Mol. Krystallwasser, wurde erhalten durch Doppelumsetzung des Nitrates mit Natriumsulfit. Diese Umsetzung vollzieht sich in der Kälte nur in Normallösungen. In der Hitze liefern die Normallösungen ein orangegelbes Salz der Zusammensetzung $5\,(UO_2)SO_3 . 3\,(UO_2)(OH)_2 . 10\,H_2O$. Mit $^1/_{10}$ Normallösung in der Kälte erhält man fast neutrales Sulfit. Das aus kalter Normallösung gefällte Uranylcarbonat hatte die Zusammensetzung $3(UO_2)CO_3 . 5\,UO_2(OH)_2 . 6\,H_2O$. Die Uranylniederschläge mufsten immer mit Alkohol, nicht mit Wasser gewaschen werden. *Ldt.*

C. Hensgen. Ueber Transportgefäfse für Schwefelsäureanhydrid, gleichzeitig zur Destillation im Laboratorium dienend[2]. — Zum Versand des Schwefeltrioxyds verwendet der Verfasser gufseiserne, unten kugelförmige Gefäfse von 12 bis 15 mm Wandstärke. Der fest eingeschraubte Deckel ist mit einer Bohrung von 12 mm versehen. Für den Transport und die Aufbewahrung verschliefst man die Bohrung mit einer Asbestscheibe, die durch eine gleichfalls durchbohrte Flansche und Stehbolzen mit Schrauben festgehalten wird. Zur Entnahme von Schwefeltrioxyd führt man durch die Bohrung ein gläsernes Destillationsrohr ein, das durch die Flansche festgehalten wird, indem ein Asbestring die Dichtung bewirkt. Solche Asbestringe stellt man sich her aus Asbestschnur, die mit dünnflüssiger Gypsmilch getränkt und eng aufgerollt wird. Nach dem Trocknen hält der Ring gut zusammen. *Bdl.*

Peter S. Gilchrist. Verbesserungen in der Darstellung von

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 4, 52—54, 68, 78—81. — [2] Chemikerzeit. 17, 395.

Schwefelsäure[1]). — Um die Reactionen der Gase durch häufigen Contact mit festen Flächen zu vermehren, ohne durch die in Folge der Reaction eintretende Wärmeentwickelung die Temperatur zu sehr zu steigern, leitet der Verfasser die Gase hinter dem Gloverthurm oder vor dem Gay-Lussac durch einen Bleithurm, in welchem zahlreiche, horizontal liegende Bleiröhren liegen. Die Kühlung erfolgt durch die atmosphärische Luft, die von selbst oder vermittelst eines Gebläses durch die Röhren streicht. *Bdl.*

C. von Grabowski. Wiedergewinnung reiner Schwefelsäure aus Sulfatlaugen[2]). — Die bei der elektrolytischen Gewinnung von Reinkupfer nach dem Verarbeiten der Betriebslaugen auf Kupfersulfat verbleibenden Mutterlaugen, die aufser freier Schwefelsäure und Metallsulfaten auch Arsen und Antimon enthalten, werden durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen der Sulfate auf ein specifisches Gewicht von 52° B. gebracht und in Zellen oder Gefäfsen von etwa 1 cbm Inhalt unter Verwendung von Anoden und Kathoden aus Blei bezw. Kupfer einem elektrischen Strom von hoher Stärke (60 bis 80 Amp. auf 1 qm Anodenfläche) ausgesetzt, wodurch sich an den Kathoden Arsen und Antimon in regulinischer Form ausscheiden, so dafs die davon gänzlich befreite Lauge für beliebige Zwecke direct wieder verwendbar ist. Beträgt die Concentration der Lauge mehr als 52° B., so scheiden sich Arsen und Antimon in Folge Zersetzung der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle ab. *Bm.*

A. H. Bucherer. Ueber die Anwendbarkeit elektrischer Wärme zur Concentration der Schwefelsäure[3]). — Bucherer schlägt vor, die Concentration der Schwefelsäure von 60 zu 66° nicht mehr durch Erhitzung über dem Feuer auszuführen, sondern hierzu eine eingetauchte, elektrisch erwärmte Platindrahtspirale zu benutzen. Er berechnet theoretisch, dafs zur Concentration von 100 kg 60°-Säure in solche von 66° 44,2 Pferdekraftstunden erforderlich sind, die im Grofsbetriebe 2 M. kosten dürften. Weitere Berechnungen werden angestellt über die Dimensionen des Platindrahtes, über Stromstärke und die erforderliche Spannung. Die Frage, ob ein hochgespannter Strom von geringer Intensität sich besser eignet oder ein solcher von niederer Spannung und hoher Ampèrezahl, ist theoretisch nicht zu entscheiden. Ihre Lösung mufs der Praxis überlassen werden. *R.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 624—627. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 700. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1597—1598.

G. Siebert. Cascadenapparat aus Platin zur Concentration der Schwefelsäure[1]). — Der vom Verfasser construirte Apparat übertrifft die bisher gebräuchlichen weit an Leistungsfähigkeit bei geringem Kohlenverbrauch. Er liefert hoch concentrirte Säuren und nur schwache Destillatsäuren. *Bm.*

M. Gerber. Nouveaux procédés et appareils pour la concentration de l'acide sulfurique[2]). — Es wird das L. Kefsler'sche Verfahren zur Concentration von Schwefelsäure mittelst überhitzter Luft (Feuerungsgase), die der Säure entgegenstreicht, beschrieben. Durch dieses Verfahren wird die Schwefelsäure bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur (170°) in sehr hoher Concentration gewonnen. Die Säure verläfst den Apparat, der den Derome oder Savalle'schen Rectificationscolonnen sehr ähnlich ist und ebenso wie das Verfahren selbst vom Verfasser eingehend beschrieben wird, bei 120°. Es findet eine sehr vollkommene Ausnutzung der Wärme der Gase statt und auch der Coaksverbrauch ist nur ein sehr geringer. Durch den Gehalt der Verbrennungsgase an schwefliger Säure werden gleichzeitig die in der Schwefelsäure vorhandenen nitrosen Verbindungen zerstört. Wenn die Gase eine zu hohe Temperatur (über 500°) haben, kann keine Säure von 66° B. erhalten werden, weil sich alsdann das Monohydrat in Wasser und Schwefelsäureanhydrid oder in Pyroschwefelsäure dissociirt. Das Verfahren hat sich in der Praxis bewährt. *Bm.*

A. u. P. Buisine. Concentration de l'acide sulfurique[3]). — Verfasser beschreiben die verschiedenen zur Concentration der Schwefelsäure dienenden Apparate. *Bm.*

G. Bredig. Ueber das Molekulargewicht der Ueberschwefelsäure[4]). — Nach Ostwald kann man auf die Werthigkeit einer Säure Schlüsse ziehen, wenn man die Aenderung des Leitvermögens ihrer Salze bei wachsender Verdünnung berücksichtigt. Für Lösungen, die 1 Aeq. eines Kaliumsalzes in 1024 Litern enthalten, ist die äquivalente Leitfähigkeit, μ_{1024}, gröfser als für Lösungen desselben Salzes, von dem 1 Aeq. in 32 Litern enthalten ist. Der Unterschied Δ ist für Salze einwerthiger Säuren im Mittel 11,2, für zweiwerthige Säuren 21,4, für dreiwerthige Säuren 31,0, für vierwerthige Säuren 44,1, also nahe der Werthigkeit proportional. Ist n die Werthigkeit, so ist im Mittel

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 346—347. — [2]) Monit. scientif. [3] 7, I, 366—369. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 277—288. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 230—233.

$C = \Delta/n = 10,8$. Für überschwefelsaures Kali ist $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 25,1$. Daraus ergiebt sich $n = 2,3$, also nahezu 2, so dafs die Ueberschwefelsäure zweiwerthig sein mufs und das Kaliumsalz die Formel $K_2S_2O_8$ besitzt. Bei dem Kaliumpermanganat ergiebt sich für $\mu_{1024} - \mu_{32}$ die Zahl 10,0, wodurch die Einwerthigkeit der Säure und die Formel $KMnO_4$ für das Salz bestätigt wird. *Bdl.*

Guido Moeller. Ueber das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate [1]). — Nach dem Verfahren von Marshall wurden Kalium- und Ammoniumpersulfat dargestellt. Die Gefrierpunktserniedrigung des *Kaliumpersulfats* ergab für das Salz Molekulargewichte, die zwischen 99 und 108 schwanken. Daraus ergeben sich für *i* die Zahlen 1,26 bis 1,36, wenn das Salz die Formel KSO_4, und 2,52 bis 2,72, wenn es die Formel $K_2S_2O_8$ besitzt. Aus der Leitfähigkeit folgen für *i* die Werthe 1,75 bis 1,87 bei der Formel KSO_4 und 2,50 bis 2,74 bei der Formel $K_2S_2O_8$. Nur die letztere Formel liefert also nach beiden Methoden übereinstimmende *i*-Werthe. Dafs die Formel $K_2S_2O_8$ richtig ist, ergab sich auch aus der Differenz der äquivalenten Leitfähigkeiten $\mu_{1024} - \mu_{32}$, die zu 23,88 gefunden wurde, entsprechend der von Ostwald für Salze zweibasischer Säuren gefundenen Zahl. Zu demselben Ergebnifs führte auch die Bestimmung der Leitfähigkeiten und der Gefrierpunktserniedrigung des *Ammoniumpersulfats*. — Das nach den Angaben von Péchard dargestellte *Kaliumpermolybdat* und das *Ammoniumpermolybdat* ergeben Gefrierpunktserniedrigungen, die etwas kleiner sind als die für diese Salze nach den einfachen Formeln $KMoO_4$ und NH_4MoO_4 berechneten. Da aber beide Salze in wässerigen Lösungen gut leiten, mufs die gefundene Gefrierpunktserniedrigung viel gröfser sein als die für die Formel berechnete, und es sind deshalb die Formeln $KMoO_4$ und NH_4MoO_4 jedenfalls zu klein. Wahrscheinlich sind die doppelten Formeln $K_2Mo_2O_8$ und $(NH_4)_2Mo_2O_8$ richtig. *Bdl.*

P. J. Hartog und W. E. Sims. Thionylbromid [2]). — Das durch die Einwirkung von Natriumbromid auf Thionylchlorid dargestellte Thionylbromid ist eine sehr hygroskopische Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,68 bei 18°, deren tief carmoisinrothe Farbe vielleicht von einer Beimengung von Bromschwefel herrührt. Die Verbindung zerfällt bei 15° unter Bildung von Bromschwefel und Brom. *Bdl.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 554—563. — [2]) Chem. News **67**, 82.

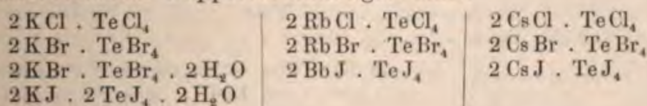
H. Pélabon. Sur l'absorption de l'hydrogène sélénié par le sélénium liquide à haute température[1]). — Wenn man in einem zugeschmolzenen Rohre Selen und Wasserstoff hinreichend lange auf über 250° erhitzt, so verbinden sich diese Körper theilweise unter Bildung von Selenwasserstoff. Läſst man dann die Masse ruhig abkühlen, so tritt, wie Ditte beobachtete, eine Gasentwickelung in der flüssigen Masse ein, so daſs dieselbe zu kochen scheint. Die Verflüchtigung des Gases wird allmählich schwieriger und schlieſslich, wenn das Selen in den festen Zustand überzugehen beginnt, durchbrechen die Gasblasen nur schwierig die schon fest gewordene Oberfläche, indem sie ein wenig Selen nach auswärts werfen. Verfasser fand, daſs, wenn man ein vorher in Wasserstoff erhitztes Stück Selen mit dem Mikroskop bei schwacher Vergröſserung betrachtet, dasselbe zahlreiche runde Höhlungen mit glänzenden Wandungen zeigt, während an der Luft geschmolzenes und erkaltetes Selen vollkommen homogen und glänzend ist. Die Höhlungen enthalten ein Gas, das sich beim Pulverisiren deutlich durch seinen Geruch als Selenwasserstoff zu erkennen giebt, während einfach an der Luft erhitztes Selen derartige Eigenschaften nicht zeigt. Pulverisirt man in Wasserstoff erhitztes Selen unter Wasser, so färbt sich dasselbe beim Stehen an der Luft roth, weil der freigewordene Selenwasserstoff durch den Sauerstoff unter Abscheidung von rothem Selen zersetzt wird, dessen Menge bei 8 g Selen, welches acht Stunden auf 678° erhitzt war, 7 mg betrug. Es absorbirt mithin im Wasserstoffstrome erhitztes Selen beträchtliche Mengen Selenwasserstoff. *Bm.*

F. Stolba. Ueber die Verarbeitung des Tetradymits auf Tellur[2]). — Der käufliche Tetradymit enthält nur 20 bis 30 Proc. des eigentlichen Minerals ($Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$), während der Rest aus Siderit, Calcit, Dolomit und Quarz, endlich aus geringeren Mengen von Sphalerit, Chalkopyrit und Pyrit besteht. Zur Gewinnung eines reinen Productes wird das Rohmaterial zunächst zerkleinert und ausgelesen bezw. abgeschwemmt und darauf die pulverige Masse zuerst in der Kälte und dann in der Wärme mit verdünnter Salzsäure und endlich noch längere Zeit in der Wärme mit concentrirter Salzsäure behandelt. Es bleibt alsdann ein aus unangegriffenem Tetradymit, Quarz, Chalkopyrit und Pyrit bestehender Rest. Dieser wird mit überschüssiger concentrirter Salzsäure erwärmt, der man in kleinen Dosen concentrirte Salpetersäure zusetzt, von welcher ein Ueberschuſs jedoch unbedingt zu

[1]) Compt. rend. 116, 1292—1294. — [2]) Ref.: Chemikerzeit. Rep. 17, 61—62.

vermeiden ist. Die Lösung enthält die in überschüssiger Salzsäure gelösten Chloride von Tellur, Wismuth, Eisen und Kupfer. Nach dem Zusatz von so viel Wasser, als ohne Ausscheidung zugegeben werden kann, und darauf folgendem Filtriren wird das Tellur durch Eisenstäbe gefällt. Das Ende der Fällung wird durch eine frische Zinnchlorürlösung ermittelt. Die abfiltrirten, feinpulverigen Metalle, welche aus Tellur, Wismuth und geringen Mengen Kupfer bestehen, können nun nach der Berzelius'schen Methode verarbeitet werden. Verfasser fand ferner, dafs sich der Tetradymit unter gewissen Bedingungen auch durch siedende concentrirte Schwefelsäure mit Vortheil zersetzen läfst. Man versetzt den feinstgemahlenen Tetradymit mit so viel concentrirter Schwefelsäure (von 60° Bé.), dafs die Säure 2 bis 3 cm hoch über dem Rohmaterial zu stehen kommt, und erhitzt vorsichtig bis fast zum Siedepunkte der Säure, die sich durch Tellur röthlich färbt, und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis die untere, bis dahin dunkle Schicht weifs ist, die Mischung nicht mehr schäumt und keine schweflige Säure mehr entweicht. Die noch heifse Masse wird in eine trockene Porcellanschale gegossen und mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt, gut vermischt, nach dem Absetzen durch Calico filtrirt und im Filtrate durch Einlegen eines Eisenstabes das Tellur niedergeschlagen. Das abfiltrirte Tellur wird so lange mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure behandelt, als sich die letztere noch durch tellurige Säure gelb färbt. Aus den vereinigten Filtraten wird das Tellur durch saures schwefligsaures Natron in der Wärme niedergeschlagen und der letzte Rest im Filtrate durch Eisen gefällt. Da das so gewonnene Tellur noch nicht rein ist, wird es mit Salpetersäure oxydirt, das reine tellurigsaure Natron dargestellt und aus diesem durch Kochen mit invertirtem Zucker in alkalischer Lösung reines Tellur gefällt. Das Tellur wird zum Färben von Glas verwendet. *Bm.*

H. L. Wheeler. On the Double Halides of Tellurium with Potassium, Rubidium and Caesium [1]. — Verfasser giebt zunächst eine Zusammenstellung der bis jetzt über diesen Gegenstand in der Literatur befindlichen Angaben. Die vom Verfasser dargestellten und beschriebenen Doppelverbindungen sind:



$2KCl . TeCl_4$	$2RbCl . TeCl_4$	$2CsCl . TeCl_4$
$2KBr . TeBr_4$	$2RbBr . TeBr_4$	$2CsBr . TeBr_4$
$2KBr . TeBr_4 . 2H_2O$	$2BbJ . TeJ_4$	$2CsJ . TeJ_4$
$2KJ . 2TeJ_4 . 2H_2O$		

[1]) Amer. Journ. science [3] 45, 267—279; Zeitschr. anorgan. Chem. 3, 428—440.

Alle diese Doppelsalze haben den gewöhnlichen Typus der Doppelhalogene von tetravalenten Metallen, indem die Alkalimetalle und das Tellur im Verhältnifs von 2 At. des ersteren zu einem des Tellurs stehen. Alle wasserfreien Doppelhaloide der Alkalien und des Tellurs krystallisiren in regulären Octaëdern zum Theil in Combination mit dem Würfel, die Cäsium- und Rubidiumdoppelsalze, sowie das wasserfreie Kaliumtelluriumbromid sind neu dargestellte Salze; dem wasserhaltigen Kaliumtelluriumbromid und -jodid sind neue Formeln beigelegt worden. Verfasser bespricht dann die Art und Weise, wie die zur Darstellung der Doppelsalze verwendeten Salze gereinigt wurden, und den Analysengang. Die wasserfreien Salze wurden aus der Mutterlauge entfernt und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier an der Luft getrocknet, während die wasserhaltigen Salze zwischen Filtrirpapier gehörig abgeprefst und in Wägegläschen aufbewahrt wurden. Zur Analyse wurde ungefähr $^1/_2$ g verwendet. Die Halogene wurden in schwach schwefelsaurer Lösung durch Silbersulfat gefällt. Aus dem Filtrat wurde das Silber durch Salzsäure entfernt und das Tellur durch Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt, mittelst des Gooch'schen Tiegels durch Asbest abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, durch eine Lösung von Brom in Salzsäure gelöst, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure eingedampft, im Platintiegel geglüht und als TeO_2 gewogen. Die Alkalimetalle wurden im Filtrat des Tellursulfids als Sulfate bestimmt. In den wasserhaltigen Salzen wurde das Wasser durch Erhitzen im Luftbade bis zum constanten Gewicht bestimmt. Alle Salze sind in Wasser löslich. Die Doppelbromide zeigen ein eigenthümliches Verhalten. Während sich das Kaliumsalz in wenig Wasser löst, aber bei einem Ueberschufs von Wasser tellurige Säure abscheidet und das Rubidiumsalz sich in wenig heifsem Wasser vollständig löst, aber beim Abkühlen tellurige Säure abscheidet, tritt beim Cäsiumsalz sowohl beim Behandeln mit heifsem wie mit kaltem und mit wenig wie mit viel Wasser sofort eine fast vollständige Zersetzung ein. Die Löslichkeit einzelner Salze in Säuren ist folgende (bei 22°). Es lösen sich

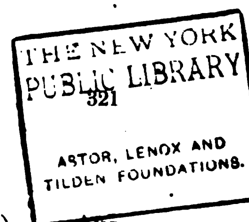
	in 100 Thln. *Salzsäure* vom spec. Gew. 1,2	spec. Gew. 1,05
$2 RbCl . TeCl_4$	0,34 Thle.	13,09 Thle.
$2 CsCl . TeCl_4$	0,05 „	0,78 „
	in 100 Thln. *Bromwasserstoffsäure* vom spec. Gew. 1,49	spec. Gew. 1,08
$2 KBr . TeBr_4$	6,57 Thle.	62,90 Thle.
$2 RbBr . TeBr_4$	0,25 „	3,88 „
$2 CsBr . TeBr_4$	0,02 „	0,13 „

Die Kalium-, Rubidium-, Cäsiumdoppelsalze nehmen an Löslichkeit vom Kalium zum Cäsium ab. Die Doppelchloride sind löslicher als die Bromide und diese wiederum löslicher als die Jodide. Aehnlich sind auch die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol. *Beschreibung der einzelnen Doppelsalze.* a) Die *Doppelchloride* haben eine hellgelbe Farbe; die Intensität der Farbe nimmt vom Cäsium- zum Kaliumsalz etwas ab. Die Salze werden dargestellt, indem man tellurige Säure in heifser Salzsäure löst und eine wässerige Lösung vom Alkalichlorid hinzufügt. Bei Gegenwart eines zu geringen Salzsäureüberschusses scheidet sich tellurige Säure ab. Ein Ueberschufs des einen oder anderen Salzes ist auf die Zusammensetzung des Doppelsalzes ohne Einflufs. *Cäsiumtellurchlorid*, $2\,CsCl\,.\,TeCl_4$, wird sogar in ganz verdünnten Lösungen gefällt. Aus einer kochenden verdünnten Lösung kann es umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist an der Luft beständig. Aus Lösungen in verdünnter Salzsäure kann sie durch concentrirte Salzsäure gefällt werden. Beim Behandeln mit Wasser scheidet sich tellurige Säure ab. *Rubidiumtellurchlorid*, $2\,RbCl\,.\,TeCl_4$, ist löslicher als das Cäsiumsalz, daher entsteht in verdünnter Lösung kein Niederschlag; es ist beständig an der Luft und verhält sich im Uebrigen wie das Cäsiumsalz. *Kaliumtellurchlorid*, $2\,KCl\,.\,TeCl_4$. Bei der Darstellung mufs ein Ueberschufs von Tellurchlorid vorhanden sein. Das Salz ist das löslichste von allen hier untersuchten wasserfreien Doppelsalzen. An feuchter Luft zerfliefst es ein wenig. Aus der salzsauren Lösung fällen concentrirte Salzsäure und Alkohol nicht das Doppelsalz, sondern Kaliumchlorid. Mit Wasser zersetzt es sich wie das Cäsiumdoppelsalz. Die leichte Abscheidung des Kaliumchlorids aus dem Doppelsalz erklärt die von Rammelsberg[1]) gefundene irrthümliche Formel $8\,KCl\,.\,3\,TeCl_4$. b) Die *Doppelbromide.* Die Krystalle des wasserfreien Bromides haben eine glänzend rothe Farbe, die wasserhaltigen Bromide haben in Pulverform eine dem Quecksilberoxyd ähnliche Farbe, die aber unter Wasserverlust alsbald in die Farbe der wasserfreien Salze übergeht. *Cäsiumtellurbromid*, $2\,CsBr\,.\,TeBr_4$, wird leicht hergestellt durch Mischen von fein vertheiltem Tellur und Cäsiumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure und Hinzufügen von Brom im Ueberschufs. Nach der Lösung des Tellur scheiden sich nach dem Einengen beim Abkühlen glänzende, rothe Krystalle ab. Das Salz ist an der Luft beständig und verhält sich auch sonst wie das Chlorid. Ein wasserhaltiges Salz konnte nicht erhalten werden. *Rubidiumtellurbromid*, $2\,RbBr$

[1]) Berl. Monatsber. 1875, S. 379.

$.\ TeBr_4$, verhält sich ganz wie das Cäsiumdoppelsalz, doch fallen beim langsamen Abkühlen einer concentrirten, warmen, wässerigen Lösung Octaëder von telluriger Säure aus. *Kaliumtellurbromide*, wasserfrei, $2\,KBr\ .\ TeBr_4$, und wasserhaltig, $2\,KBr\ .\ TeBr_4\ .\ 2\,H_2O$. Zur Darstellung verfährt man wie beim Cäsiumdoppelsalz. Wird die Lösung durch Wärme concentrirt, so scheiden sich wasserfreie Krystalle ab, während beim freiwilligen Verdunsten die wasserhaltigen ausfallen. Ebenso verhalten sich beide Verbindungen beim Umkrystallisiren. Das wasserhaltige Salz wurde bereits von Hauer und Wills dargestellt und beschrieben. Während die wasserfreien Krystalle an der Luft beständig sind, verwittern die wasserhaltigen an trockener Luft, indem sie ihr Wasser verlieren. Die Farbe beider Krystalle ist dieselbe. Das wasserfreie Salz krystallisirt regulär, das wasserhaltige orthorhombisch. Zur Bestimmung des Wassers wurde das Salz bei 150 bis 160° getrocknet; es enthält nicht, wie Hauer[1]) angiebt, 3 Mol., sondern nur 2 Mol. Krystallwasser. c) Die *Doppeljodide* sind sämmtlich schwarz. Zur Darstellung derselben wurde tellurige Säure durch Jodwasserstoffsäure in Tetrajodid übergeführt und diese Lösung mit den Alkalijodiden gemischt. Die Doppelsalze fallen dann als amorphe, schwarze Niederschläge aus. *Cäsiumtellurjodid*, $2\,CsJ\ .\ TeJ_4$. Das Salz ist in Cäsiumjodid und Jodwasserstoffsäure unlöslich und konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Es wird langsam durch kaltes und schnell durch heifses Wasser zersetzt, wobei sich unreine tellurige Säure abscheidet; an der Luft verliert es langsam Jod. *Rubidiumtellurjodid*, $2\,RbJ\ .\ TeJ_4$. Es ist entgegen dem Cäsiumsalz in der Mutterlauge beim Erwärmen löslich und krystallisirt daraus beim Abkühlen in mikroskopisch kleinen Octaëdern; das Salz ist an der Luft beständig und in starkem Alkohol etwas löslich. *Kaliumtellurjodid*, $2\,KJ\ .\ TeJ_4\ .\ 2\,H_2O$, scheidet sich aus einer gekochten und filtrirten concentrirten Lösung von Tellurjodid und Kaliumjodid in verdünnter Jodwasserstoffsäure beim Abkühlen in langen (bis 30 mm), schwarzen Prismen ab. Die Substanz verliert ihr Wasser vollständig bei 110 bis 115°. Die Krystalle verwittern in trockener Luft in Folge Wasserverlustes. Das Salz krystallisirt monoklin. Aus heifsen Lösungen bildeten sich lange, nach der Klinoaxe gestreckte Prismen, während sich aus der Mutterlauge Krystalle abschieden, an denen die Domen- und Klinopinakoide fehlten. Das Axenverhältnifs ist $\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 0{,}7047 : 1 : 0{,}5688$; $\beta = 59^0\ 7'\ 16''$. *Bm.*

[1]) J. pr. Chem. 73, 98.



Stickstoff.

J. W. Brühl. Die Spectrochemie des Stickstoffs[1]. Aus dem Brechungsvermögen des Stickstoffgases berechnet sich nach der n^2-Formel die Atomrefraction des Stickstoffs zu 2,21. Aus der Refraction des gasförmigen Ammoniaks leitet sich in gleicher Weise der Werth $N = 2,50$ ab, wenn für den Wasserstoff die Atomrefraction $r_{Na} = 1,05$ eingesetzt wird, die sehr nahe die zutreffende sein dürfte, weil erfahrungsgemäfs die Atomrefraction des Wasserstoffs überall, sowohl in Verbindungen wie im freien Zustande, die gleiche ist. Aus den optischen Constanten der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist die Atomrefraction des letzteren aber nur schwierig abzuleiten, weil auch die für den Sauerstoff hier einzusetzenden Werthe schwanken. Im elementaren Zustande gilt für den Sauerstoff $r_{Na} = 2,05$, zieht man diesen Werth von der Molekularrefraction des Stickoxyds ab, so ergiebt sich für N die Zahl $4,47 - 2,05 = 2,42$, was mit der obigen Angabe für elementaren Stickstoff nahezu übereinstimmt. Im Stickoxyd behalten also anscheinend beide Grundstoffe die ursprünglichen Atomrefractionen. Die Molekularrefraction des Stickoxyduls beträgt 7,58. Die Summirung der Atomrefractionen für $N_2O = 2 . 2,21 + 2,05$ liefert aber nur 6,47, also einen viel kleineren Werth. Es dürfte die im N_2O wahrscheinlich vorhandene Diazoverbindung somit einen Zuschlag von mindestens 1,11 bedingen. Wahrscheinlich wird derselbe aber noch gröfser anzusetzen sein, weil dem Sauerstoff im Stickoxydul nach allen Erfahrungen an den organischen Sauerstoffverbindungen eine bedeutend geringere Atomrefraction als im Stickoxyd zukommt. Es ergeben sich demnach die Atomrefractionen des Stickstoffs vorläufig wie folgt:

einfach gebunden (im Ammoniak)	2,50,
doppelt gebunden (im Stickoxyd)	2,77 in Minimum
dreifach (oder fünffach?) gebunden (im Stickstoffmol.)	2,21.

Während also die Atomrefraction des Kohlenstoffatoms durch die sog. Doppelbindung wächst und durch die dreifache Bindung noch weiter ansteigt, findet beim Stickstoff ein Anwachsen nur durch die Diazobindung statt. Eine dreifache oder fünffache Bindung setzt den Werth im Gegentheil noch unter die Atomrefraction bei einfacher Bindung herab. Brühl schliefst daraus, dafs einfache, zweifache und dreifache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen

[1] Ber. 26, 806—809.

etwas im Wesen gänzlich anderes ist, als die entsprechenden Bindungen bei Stickstoffatomen, ein Resultat, das mit den chemischen Erfahrungen übereinstimmt. Im Weiteren beschäftigt sich Brühl mit der Atomrefraction des an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffs. Schon der einfach gebundene Stickstoff besitzt hier das grofse Aequivalent $r_{Na} = 2,90$ und auch die Atomdispersion ist sehr bedeutend. Die Messungen für doppelt an C gebundenen Stickstoff sind noch nicht abgeschlossen, doch läfst sich schon mit Sicherheit erkennen, dafs die Doppelbindung einen Zuwachs des Refractionsäquivalentes bedingt. Auch die dreifache Bindung $C \equiv N$, die sich z. B. im Cyan findet, hat einen vergröfsernden Einflufs. Der Cyanwasserstoff hat nun aber die Molekularrefraction 6,3, während sich schon mit Zugrundelegung des Werthes für einfach gebundenen Stickstoff der Formel HCN entsprechend die Zahl 6,45 ergeben würde. Es folgt daraus, dafs der Stickstoff im Cyanwasserstoff zum Kohlenstoff in einem anderen Bindungsverhältnifs steht als im Cyangas. Welches dieser Constitutionsunterschied aber ist, wird erst spätere Forschung lehren können. *R.*

Liveing and Dewar. On the Refractive Indices of Liquid Nitrogen and Air [1]). — Die Verfasser bestimmen den Brechungsindex von flüssigem Stickstoff und Luft durch Beobachtung des Grenzwinkels der totalen Reflexion. Der untersuchte Stickstoff enthielt etwa 5 Proc. Sauerstoff und ergab den Brechungsindex 1,2053. Das daraus berechnete Refractionsäquivalent zeigt leidliche Uebereinstimmung mit den von Brühl für Stickstoff berechneten Werthen. Die Messungen sollen fortgesetzt und auch auf die Dispersion ausgedehnt werden. *Bs.*

R. Threlfall. The electrical properties of pure substances. Part I. The preparation of pure nitrogen and attempts to condense it [2]). — In einer Veröffentlichung mit J. J. Thomson gemeinsam hatte der Verfasser angegeben, dafs Stickstoff, unter 8 mm Druck elektrischen Entladungen ausgesetzt, eine Volumcontraction zeigt, und die Vermuthung ausgesprochen, dafs es sich hier um eine ähnliche Polymerisation handle, wie es die des Sauerstoffs zu Ozon ist. Um dies zu beweisen, stellt der Verfasser vor Allem ganz reinen Stickstoff dar. Er beleuchtet nun zunächst alle bisherigen Methoden der Reindarstellung des Stickstoffs kritisch und schlägt dann selbst folgendes Verfahren ein. Luft wird über Kupfer, das mit concentrirter Fluorammoniumlösung befeuchtet ist, geleitet und dann durch eine Lösung von

[1]) Phil. Mag. 36, 328—331. — [2]) Daselbst [5] 35, 1—35.

Chromchlorür geschickt, welche durch Reduction von Kaliumbichromat mit Zink und Salzsäure, Filtration im Kohlensäurestrom und Eindampfen im Vacuum bis zur Syrupconsistenz gewonnen ist. Durch sorgfältige Reinigung aller Reagentien wurde die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffen und anderen in den Waschgefäfsen nicht absorbirbaren Substanzen vermieden. Zwischen Kupfer und Chromchlorür war eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure eingeschaltet, welche die Ammoniakdämpfe absorbirte. Nach dem Chromchlorür passirte der Stickstoff Kalilauge, zur Absorption von Kohlensäure, dann Silbernitratlösung, dann concentrirte Schwefelsäure, dann festes Aetzkali, Natronkalk, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure auf Glasperlen aufgetragen, Silber und Kupfer, letzteres zum Festhalten von Quecksilberdämpfen des Manometers. Das angewandte Phosphorpentoxyd war von Phosphor durch Destillation im Sauerstoffstrome befreit. Es wurde zum Schmieren der Glashähne und Stopfen benutzt. Die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff wurde spectroskopisch nachgewiesen. Damit das Verdampfen des Quecksilbers aus dem Manometer in das Versuchsrohr, in dem der so gereinigte Stickstoff der elektrischen Entladung ausgesetzt wurde, verhindert werden sollte, war das Manometer mit dem Rohr durch ein 1,2 m langes, enges Rohr verbunden, was auch zur Folge hatte, dafs in dem Versuchsrohr auch bei langer Versuchsdauer kein Quecksilber spectroskopisch nachgewiesen werden konnte. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei — 10° und 1 bis 8,8 mm Druck zeigte sich keine Contraction des Stickstoffs, auch nicht bei längerer Versuchsdauer. War jedoch die Verbindung des Manometers mit dem Versuchsrohr kurz, so trat bald Druckverminderung ein, indem sich eine bräunliche Verbindung von Stickstoff und Quecksilber bildete, die allmählich $^7/_8$ des Stickstoffs absorbirte. Dieselbe wurde schwarz, wahrscheinlich in Folge von beigemengtem Quecksilber. Die bei 200° explodirende Verbindung dissociirte unterhalb 200° bei steigender Temperatur. Die Umkehrbarkeit dieses Processes zu beweisen und eine Dissociationscurve zu construiren, gelang nicht. Die Unregelmäfsigkeit in der Bildung dieser Verbindung unter sonst gleicher Versuchsbedingung läfst den Verfasser auf die Nothwendigkeit eines noch nicht aufgefundenen Zwischenträgers der Reaction schliefsen. Nach den Eigenschaften vermuthet er in der Verbindung das von Plantamour dargestellte Hg_3N_2. Beim Evacuiren des Rohres auf 1 mm und gelindem Erwärmen schlägt die Farbe des Funkens von Gelb in Roth um und die Helligkeit des Spectrums wird

von links nach rechts verschoben. Beim Abkühlen tritt eine Umkehr ein. Eine Erklärung hierfür kann der Verfasser nicht geben. *v. Lb.*

Petermann und Graftiau. Zusammensetzung der Atmosphäre [1]). — Verfasser haben hauptsächlich den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Stickstoffverbindungen ermittelt. Die Ammoniakbestimmung wurde mit Nefsler'schem Reagens nach der Methode von Fleck ausgeführt. Die meteorischen Wässer wurden nach Zusatz einiger Tropfen reiner Kalilauge destillirt und das erhaltene Destillat zu den Titrationen verwandt. Die Bestimmung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure erfolgte nach der Methode von Warington unter Benutzung eines Zinkkupferpaares als Reductionsmittel. — Die Zusammensetzung der atmosphärischen Niederschläge war eine sehr verschiedene, und auch das Verhältnifs zwischen ammoniakalischem und Salpeterstickstoff zeigte erhebliche Schwankungen, wenn auch immer der Stickstoffgehalt als Ammoniumcarbonat bedeutend gröfser als der als Ammoniumnitrat gefunden wurde. Im Durchschnitt betrug der ermittelte Stickstoffgehalt 1,49 mg pro Liter. Beziehungen zwischen dem Nitratgehalt der meteorischen Wässer und den elektrischen Entladungen konnten nicht festgestellt werden. *Mt.*

H. Puchner. Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre [2]). — Der Kohlensäuregehalt der Luft wurde während eines längeren Zeitraumes nach gleicher Methode bestimmt. 10 Liter Luft wurden nach Pettenkofer's Verfahren mittelst eines Aspirators durch eine 180 ccm fassende, mit Barytwasser gefüllte Absorptionsröhre gesogen, in die eine durch Schwefelsäure abgeschlossene Zuleitung führte. Die Versuche wurden in München selbst und in dessen Umgebung an sieben verschiedenen Orten vorgenommen. Sie beweisen, dafs der Kohlensäuregehalt die Atmosphäre aufserordentlich beträchtlichen Schwankungen (in der Regel zwischen 2,0 bis 5,5 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft) unterworfen ist. *Mt.*

Liebscher. Beitrag zur Stickstofffrage [3]). — Wahrscheinlich können alle grünen Pflanzen freien Stickstoff sammeln, und zwar um so mehr, je günstiger die sonstigen Wachsthumsbedingungen sind, zu denen bei den meisten auch die Anwesenheit von Nitraten

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 710—712; Bull. Stat. agric. 52, 1—26. — [2]) Biederm. Centr. 22, 433—440. — [3]) J. Landw. 41, 139—198; nach Chem. Centr. 64, II, 94.

gehört, während sie bei den Leguminosen u. s. w. dagegen nachtheilig wirkt. Für die eigentlichen Stickstoffsammler gehört noch dazu die Symbiose mit Knöllchenbacterien. Doch die Fähigkeit der Stickstoffassimilation ist sehr verschieden. Welche Gattung Pflanzen zur Anpflanzung zwecks Gründüngung sich besonders eignet, ist im Einzelfalle eine wirthschaftliche Frage. *v. Lb.*

A. Petermann. Contribution à la question de l'azote[1]. — Culturversuche, welche zum Studium der *Assimilation des elementaren Stickstoffs* angestellt wurden, ergaben Folgendes: Bei der pflanzlichen Production kommen nicht nur die Stickstoffverbindungen der Atmosphäre, sondern es kommt auch der elementare Stickstoff in Betracht; dieser letztere wird aber weder von der höheren Pflanze, noch von dem nackten Boden fixirt; er tritt in den Kreislauf des Lebens ein durch Vermittelung der Mikroorganismen, welche den Boden bewohnen. Die Kryptogamenvegetationen, welche sich auf der Oberfläche jedes feuchten Bodens entwickeln, und die in den Wurzelknöllchen gewisser Pflanzen vor sich gehende Mikrobenthätigkeit besorgen die Bindung des Stickstoffs. *Ld.*

Berthelot. Recherches nouvelles sur les microorganismes fixateurs de l'azote[2]. — Diese Versuche, welche mit verschiedenen, aus der Ackererde gewonnenen Bacterien, mit Aspergillus niger, Alternaria tenuis und einem Gymnoascus angestellt wurden, haben ergeben, dafs verschiedene Organismen den Stickstoff zu fixiren vermögen, insbesondere gewisse Bacterien des Bodens. Diese niederen Organismen scheinen sich nicht durch den aus der Zerlegung des Wassers und der Kohlensäure der Atmosphäre resultirenden Wasserstoff und Kohlenstoff ernähren zu können, sie brauchen vielmehr in ihren Nährboden Kohlenstoffverbindungen, wie Zucker, Weinsäure, aufserdem brauchen sie darin, wie es scheint, ein wenig von Stickstoffverbindungen, um das für die Aufnahme des freien Stickstoffs nothwendige Minimum von Vitalität zu erlangen. Ist der Nährboden reich an Stickstoffverbindungen, so lebt das Bacterium von diesen zunächst, im entgegengesetzten Falle mufs eben der freie Stickstoff fixirt werden. Der Boden würde sich bald mehr oder weniger erschöpfen, wenn die nöthigen organischen Stoffe nicht durch die Vegetation chlorophyllfreier Pflanzen regenerirt würden; dabei spielen die, welche den Stickstoff fixiren und die, welche den Kohlenstoff fixiren, eine com-

---

[1]) Bull. acad. roy. Belg. [3] 25, 267—276. — [2]) Compt. rend. 116, 842—849.

plementäre Rolle. Der Ausgangspunkt für die Stickstoffbindung liegt nicht in den höheren Pflanzen, sondern in gewissen Mikroorganismen, welche die Ackererde bevölkern. *Ld.*

Berthelot. Nouvelles recherches sur la fixation de l'azote atmosphérique par les microrganismes [1]). — Derselbe. Nouvelles recherches sur les microrganismes fixateurs de l'azote [2]). — Berthelot, welcher zuerst auf die Fixirung des freien Stickstoffs durch die Mikroben hingewiesen hatte, benutzte für seine neuen Versuche die Humussäure als Nährboden. Er hat einerseits natürliche Humussäure mit 3,6 Proc. N und 3,1 Proc. Asche angewendet, andererseits ein aus Zucker dargestelltes künstliches Product, welches frei von Stickstoff und Asche war. In zwei Versuchen mit natürlicher Humussäure, welche vier Monate dauerten, haben die aus Gartenerde geimpften Mikroben 0,0104 g und 0,0156 g N fixirt. Zwei Versuche mit käuflicher Humussäure, welche kein günstiges Nährmedium war, ergaben 0,0026 resp. 0,0024 g Stickstoff Zuwachs. Berthelot hat seine Untersuchungen auch auf die aus der Gartenerde isolirten reinen Culturen ausgedehnt. Ein Bacillus fixirte 80 Proc., ein anderer 74 Proc. des ursprünglich vorhandenen Stickstoffs, Aspergillus niger fixirte 35 Proc., Alternaria tenuis 98 Proc., ein Gymnoascus 143 Proc., Bacterium der Wurzelknötchen der Lupine 50 Proc. des ursprünglich vorhandenen Stickstoffs. *Wr.*

S. Winogradsky. Ueber die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch die Mikroorganismen [3]). — Verfasser hat einen Bacillus gezüchtet, welcher grofse Aehnlichkeit mit dem Bacillus butylicus F. hat, und beträchtliche Mengen des Atmosphärenstickstoffs assimilirt. Die Versuche wurden sehr sorgfältig ausgeführt und die Stickstoffgewinnung durch die zahlreichen Analysen bewiesen. *Wr.*

G. Ville. On the absorption of nitrogen by plants [4]). — In einem Briefe an den Herausgeber der Chemical News erinnert G. Ville daran, dafs seine im Jahre 1849 ausgeführten Versuche schon den Beweis erbrachten, dafs die in stickstofffreiem Boden gezogene Pflanze während ihres Lebens mehr Stickstoff aufnimmt und ansammelt, als dem Stickstoff der Samen und dem Stickstoff, den sie als Ammoniak aus der Luft aufnehmen kann, entspricht. Die Resultate dieser Versuche wurden damals von Chevreul, Dumas, Payen, Regnault und Peligot bestätigt. — In einem

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 30, 411—419. — [2]) Daselbst, S. 419—432. — [3]) Compt. rend. 116, 1385—1388. — [4]) Chem. News 67, 3—4.

Aufsatze, welcher betitelt ist: The absorption of free nitrogen by plants[1]) wird die Entwickelung der Anschauungen über die Aufnahme von freiem Stickstoff durch die Pflanze seit den Versuchen von G. Ville bis auf den heutigen Tag geschildert, und es werden insbesondere die Versuche und Schlufsfolgerungen von Boussingault einer scharfen Kritik unterzogen. *Ld.*

Godlewski. Zur Kenntnifs der Nitrification[2]). — Verfasser suchte durch Versuche zu entscheiden, ob die Auffassung von Winogradski, dafs die nitroficirenden Mikroorganismen die von ihnen beim Wachsthum auf organischen Salzen producirte organische Substanz aus dem Kohlenstoff des Magnesiumcarbonats aufbauen, richtig sei. Er brachte Culturlösungen von je 100 ccm destillirtem Wasser, 0,05 Ammoniumsulfat, 0,1 g Monokaliumphosphat und 1 g basischem Magnesiumcarbonat in vier Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt, von denen einer frei an der Luft gelassen, während die anderen durch Glasglocken bedeckt wurden, die in mit Kalilauge, concentrirter Schwefelsäure oder Kaliumpermanganatlösung gefüllten Glasschalen standen. Nach einem Monat reagirten drei Flüssigkeiten nur noch schwach auf Ammoniak, dagegen stark auf salpetrige Säure. Die vierte, die über Kalilauge aufbewahrte, zeigte keine veränderte Reaction. Es scheint demnach wenig wahrscheinlich, dafs die Nitromonaden ihren Kohlenstoffbedarf aus organischen, in der Atmosphäre vorhandenen Stoffen oder aus dem Magnesiumcarbonat entnehmen. Die Nitrification erfolgt, wie weitere Versuche ergaben, bedeutend schneller, wenn eine an Kohlensäure und an Essigsäure reiche Atmosphäre vorhanden ist. Erklärlich ist die Assimilation der Kohlensäure durch die Nitromonaden insofern, als denselben in der Oxydation des Ammoniaks eine Energiequelle geboten wird, die sie zur Zerlegung der Kohlensäure verwerthen können. *Mt.*

P. P. Deherain. Le travail de la terre et la nitrification[3]). — Nach den angestellten Versuchen ist die im Zerkleinern und Vertheilen bestehende *Bearbeitung des Bodens* sehr fördernd für die *Nitrification*, und es ist zu erwarten, dafs, wenn diese Bearbeitung mit geeigneten Geräthen und zur richtigen Zeit auf dem Felde besorgt wird, auch ohne Salpeterdüngung reiche Ernten zu erzielen sind. *Ld.*

P. Pichard. Assimilabilité plus grande de l'azote nitrique

---

[1]) Chem. News **67**, 148—149 und 160—161. — [2]) Centr. f. Bacter. u. Parasitenk. **13**, 559—560; Chem. Centr. **64**, I, 1082—1083. — [3]) Compt. rend. **116**, 1091—1097.

des nitrates récemment formés [1]). — Die Untersuchungen haben ergeben, dafs der *Salpeterstickstoff* wirksamer und besser assimilirbar ist, wenn er frisch gebildet wurde oder wenn er in einer Salzverbindung die Base gegen eine andere, insbesondere gegen Kali austauscht. *Ld.*

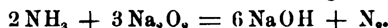
A. Müntz et H. Coudon. La fermentation ammoniacale de la terre [2]). — Durch Versuche wurde festgestellt, dafs die *Bildung von Ammoniak* in der *Ackererde* ausschliefslich durch niedere Organismen verursacht wird und dafs sich zahlreiche Arten derselben daran betheiligen. *Ld.*

Johannes Thiele. Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite [3]). — Die Oxydation des Ammoniaks durch Hypochlorite ist nicht einfach Oxydation zu Stickstoff und Stickoxyden, sondern es entsteht ein Zwischenproduct, welches aus der Lösung zwar nicht isolirbar ist, aber doch darin nachgewiesen werden kann. Vermischt man die beiden Lösungen unter Kühlen, so zeigt sich z. B. folgende Reaction. Wenn man nach gelindem Erwärmen Permanganatlösung zusetzt, so fällt Manganoxydul, setzt man darauf Indigolösung hinzu, so wird diese unter Entfärbung oxydirt. Den Versuch kann man, wenn man mit kleinen Mengen operirt, mehrmals abwechselnd mit derselben Lösung wiederholen. Die Lösung oxydirt und reducirt also zugleich. Durch Messen der aus ammoniakalischer Silberlösung abgeschiedenen Silbermenge konnte nicht entschieden werden, ob der entstandene Körper Hydroxylamin oder Hydrazin ist. *v. Lb.*

O. Michel und E. Grandmougin. Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde [4]). — Das der Einwirkung von Ammoniakgas zu unterwerfende Peroxyd wurde in einem Porcellanschiffchen abgewogen und in ein 20 bis 30 cm langes Verbrennungsrohr eingeschoben, das, auf einer Thonrinne gelegen, mittelst Flachbrenner erhitzt werden konnte. Durch das eine Ende der Röhre konnte ein trockener Ammoniakgasstrom eingeleitet werden, an das andere Ende war eine etwas Wasser enthaltende U-Röhre angesetzt, die weiter mit einem Schiff'schen Gasmefsapparate, der verdünnte Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit enthielt, in Verbindung stand. Behufs Kühlung stand derselbe in einem Gefäfse mit kaltem Wasser. Nachdem durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas die Luft vollständig verdrängt war, wurde die Substanz erhitzt. Die gebildeten Gase

[1]) Compt. rend. 117, 125—127. — [2]) Daselbst 116, 395—398. — [3]) Ann. Chem. 273, 160—163. — [4]) Ber. 26, 2565—2568.

wurden in dem Meſsapparat aufgefangen und nach Beendigung der Gasentwickelung gemessen. Gleichzeitig wurde die im Exsiccator erkaltete Substanz gewogen und analysirt. 1. *Natriumsuperoxyd*, auf diese Weise behandelt, färbt sich anfangs unter geringer Gasentwickelung (vermuthlich Sauerstoff, der von der Zersetzung des Superoxyds herrührt) allmählich gelblich, schmilzt alsdann unter starker Gasentwickelung, wird braun und bläht sich auf; nach einiger Zeit hört die Gasentwickelung auf, die Substanz erstarrt und wird wieder weiſs. Beim Arbeiten mit etwas gröſseren Mengen findet ein Erglühen der Substanz statt. Das aufgefangene Gas war fast reiner Stickstoff, der anfangs etwas Sauerstoff enthielt. Der Rückstand bestand aus 91 Proc. $NaOH$, 6 Proc. $NaNO_2$ und 3 Proc. $NaNO_3$. Die Reaction verläuft also hauptsächlich nach der Gleichung:

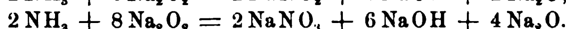


$$2\,NH_3 + 3\,Na_2O_2 = 6\,NaOH + N_2.$$

Daneben treten in geringerem Maſsstabe wahrscheinlich noch folgende Oxydationsprocesse ein:



$$2\,NH_3 + 6\,Na_2O_2 = 2\,NaNO_2 + 6\,NaOH + 2\,Na_2O,$$



$$2\,NH_3 + 8\,Na_2O_2 = 2\,NaNO_3 + 6\,NaOH + 4\,Na_2O.$$

2. *Baryumsuperoxyd* wird erst bei höherer Temperatur in ähnlicher Weise wie Natriumsuperoxyd zersetzt, doch bildet sich dabei keine Salpetersäure und keine salpetrige Säure. — 3. *Mangansuperoxyd* nimmt unter Entwickelung von Stickstoff und Wasser eine hellere Farbe an und geht in Mangansesquioxyd über nach der Gleichung:



$$6\,MnO_2 + 2\,NH_3 = N_2 + 3\,Mn_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Allzu starkes Erhitzen bewirkt weitere Zersetzungen; in gewissen Fällen bilden sich salpetrige Dämpfe. — 4. *Bleisuperoxyd* wird, im Ammoniakstrom erhitzt, gelb und geht unter stürmischer Stickstoffentwickelung und Wasserbildung in Bleioxyd über. In der U-Röhre finden sich Ammoniumnitrit und -nitrat. Die Hauptreaction und die Nebenreactionen sind demnach denen des Natriumsuperoxydes analog. *Bm.*

L. Sternberg. Gewinnung von Ammoniak. D. R.-P. Nr. 71408 [1]). — Bei Gewinnung von Ammoniak aus thierischen Abfällen, Torf und dergleichen kann eine groſse Ersparniſs erzielt werden, wenn der Dampf vor seiner Einführung in die Retorte mit einem nicht oxydirenden Gase oder Gasgemisch, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Leuchtgas, Wassergas u. s. w. gemischt

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 652.

wird, indem diese Gase die Rolle des Dampfüberschusses übernehmen und das Ammoniak nach seiner Bildung vor Wiederzersetzung schützen. Vorzugsweise werden die Gase benutzt, welche bei dem Processe selbst entstehen und in ihrer Zusammensetzung dem Wassergas ähnlich sind. Dieselben werden, nachdem sie durch Schwefelsäure von ihrem Ammoniakgehalt befreit sind, immer von neuem wieder in die Retorte eingeführt. *Bm.*

Pierre Rogatien de Lambilly. Captation de l'azote atmosphérique pour la production du bicarbonate et du formiate d'ammoniaque. F. P. Nr. 228565 vom 10. Juni 1893 [1]). — Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren zur Verwerthung des atmospärischen Stickstoffs für die Darstellung von Ammoniakderivaten, welches auf folgenden Reactionen begründet ist: 1. Wenn man Stickstoff im Gemisch mit Wasserstoff durch ein mit porösen Körpern beschicktes Porcellanrohr passiren läfst, so erhält man Ammoniak. — 2. Wenn man Feuchtigkeit hinzutreten läfst, so erhält man mehr Ammoniak. — 3. Wenn man gleichzeitig ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Kohlensäure oder Kohlenoxyd, durchströmen läfst, so erhält man Ammoniumbicarbonat oder -formiat. *Bm.*

C. Raspe. Herstellung von Ammoniumcarbonat aus Gaswasser. D. R.-P. Nr. 70977 [2]). — Die Sulfide werden durch ein Metallcarbonat, z. B. Zinkcarbonat, unschädlich gemacht. Darauf wird das Wasser mit fettem Oel geschüttelt, in welches ein bedeutender Theil des Empyreumas übergeht und welches auf dem Wasser schwimmend leicht von demselben getrennt werden kann. Das so behandelte Ammoncarbonatwasser wird darauf einer Destillation unterworfen. Die Ammoncarbonatdämpfe, welche durch frisch geglühte, erwärmte Holzkohle geleitet und hierdurch ihres Empyreumarestes entledigt werden, bringt man zur Condensation und trocknet sie durch trockene Potasche oder Soda. Gleichzeitig mit dem Ammoncarbonat entweichendes Ammoniak wird nach der Condensation des ersteren für sich aufgefangen. Enthält das Gaswasser aufser Ammoncarbonat noch andere Ammonsalze, so kann man demselben vor der Destillation noch Soda zusetzen. *Bm.*

K. Kraut. Ueber das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades [3]). — Verfasser hat beobachtet, dafs Salmiak bei der Temperatur des Wasserbades allmählich bedeutend

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 275. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893. S. 543. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 5. 278—279.

an Gewicht verliert. Die Angabe in Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., 2, 800, dafs Salmiak bei 100° nichts oder fast nichts an Gewicht verliert, bedarf also der Berichtigung. *Mt.*

V. Groendahl und J. Landin in Stockholm. Procédé de préparation de nitrate d'ammonium pur. E. P. Nr. 1868 vom 30. Juni 1892[1]). — Zur Herstellung von reinem, von Schwefelverbindungen freiem Ammonnitrat extrahirt man ein inniges Gemisch von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat mit Alkohol. Durch Filtration durch eine Schicht von körnigem Ammoniumsulfat oder -chlorid befreit man die alkoholische Ammonnitratlösung vom Natriumnitrat. Der Alkohol wird abdestillirt. Zu dem mit Alkohol erschöpften Rückstande von Natriumsulfat mit etwas Ammoniumsulfat giebt man die nöthige Menge geglühtes Chlornatrium und erhält so beim Erwärmen ein Sublimat von Chlorammonium, während reines Natriumsulfat zurückbleibt. *Bm.*

W. P. Bloxam. The sulphides and polysulphides of Ammonium[2]). — Der Verfasser weist durch qualitative Reactionen nach, dafs die Ammoniumsulfide, wenn sie sich beim Stehen an der Luft oxydirt haben, Thiosulfate, Spuren Sulfite und gar kein Sulfat enthalten. Er hat zum Zweck dieser Reactionen die Polysulfide einzeln in grofser Reinheit dargestellt und vor der Verwendung analysirt. Die Thatsache, dafs eine concentrirte Ammoniaklösung weniger Schwefelwasserstoff absorbirt als eine verdünnte, erklärt er durch die Annahme, dafs sich in der letzteren aus schliefslich NH_4SH bilde, während die erstere Doppelsalze von der Form $(NH_4)_2S . x(NH_4SH)$ enthalten soll. *v. Lb.*

Franz Schrader. Metall-Doppelsalze des Diammoniums und Diamids[3]). — In dem Verhalten seiner Salze gleicht das Diammonium $(H_3N . NH_3)''$ einerseits den Erdalkalimetallen durch die Schwerlöslichkeit seines Sulfates und die Unfähigkeit, Alaune zu bilden; andererseits fungirt es in zahlreichen Verbindungen als einwerthiges, den Alkalimetallen vergleichbares Radical $(H_2N . NH_3)'$. Die Verbindungen des letzteren Typus, wie N_2H_5OH, N_2H_5Cl, $(N_2H_5)_2SO_4$ u. a. sind beständig, die des ersteren, wie $N_2H_6(OH)_2$, $N_2H_6Cl_2$, $N_2H_6SO_4$ unbeständig. — Das Diammonium bildet sehr beständige, schwer lösliche, wasserfreie Doppelsulfate von der allgemeinen Formel $(N_2H_5)_2SO_4 + R''SO_4$; den Ammoniakverbindungen entsprechen aufserordentlich schwer lösliche

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, Patente 257. — [2]) Chem. News 68, 97—98. — [3]) Chemikerzeit. 17, Repert. 234, Auszug; ausführlicher Th. Curtius und F. Schrader, J. pr. Chem. [2] 50, 311—346.

Diamidverbindungen $R''SO_4, 2N_2H_4$ und $R''SO_4, 3N_2H_4$. Die Doppelchloride des Diammoniums sind nach den Formeln $N_2H_5Cl, R''Cl_2$ und $2N_2H_5Cl, R''Cl_2$ zusammengesetzt; die dargestellten Metallchlorid-Ammoniakverbindungen haben die allgemeine Formel $R''Cl_2, 2N_2H_4$ [1]) und sind sehr schwer löslich. Versuche, aus diesen Diamidchloriden das unbekannte wasserfreie Hydrazin selbst herzustellen, führten bis jetzt nicht zu einem positiven Resultate. — Zur Erkennung von Hydroxylamin neben Hydrazin versetzt der Verfasser eine Probe der Lösung mit Salzsäure und Goldchlorid, so lange Reduction eintritt, welche nur von Hydrazin bewirkt wird. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt; von neuem auftretende Reduction deutet auf Hydroxylamin. Das Hydrazin wird als Benzalazin, das Hydroxylamin durch Ueberführen in Diphenylketoxim identificirt. Um gleichzeitig Ammoniak nachzuweisen, entfernt man zunächst das Hydrazin durch Ueberführung in Benzalazin und viermaliges Ausziehen mit Aether. In der rückständigen Lösung kann bei Abwesenheit von Hydroxylamin Ammoniak auf gewöhnlichem Wege nachgewiesen werden. Ist jenes zugegen, so trennt man nach V. Meyer [2]) mit Platinchlorid. In reinem concentrirten Zustande ist das Hydrazinhydrat vollständig haltbar; in verdünnter Lösung zersetzt es sich beim Aufbewahren ohne Gasentwickelung unter Bildung von Ammoniak, jedoch nicht von Hydroxylamin. Hydrazinhydrat wirkt auf viele Oxyde schwerer Metalle sehr stark reducirend. Mit Chromtrioxyd und Quecksilberoxyd ist die Reaction explosionsartig. Molybdänsäureanhydrid wird zu Dioxyd reducirt; dagegen wird Wolframsäureanhydrid durch Hydrazinhydrat nicht erheblich verändert. Eisenoxydsalze, chromsaure und übermangansaure Salze werden durch Hydrazinhydrat reducirt; doch verlaufen diese Reactionen nicht glatt. — *Diammonium-Kupfersulfat*, $CuSO_4 + (N_2H_5)_2SO_4$, entsteht als mikrokrystallinischer, hellblauer Niederschlag beim Vermischen der Componenten in wässeriger Lösung. 1 Thl. des Salzes löst sich in 1148 Thln. Wasser von 10°. In Ammoniakflüssigkeit löst es sich unter Gasentwickelung mit blauer Farbe; wenn die Lösung zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen

---

[1]) Der Verfasser nimmt hierin das zweiwerthige Radical $=NH_2-NH_2$ an; der Umstand, dafs die Diamidverbindungen stets halb so viel Moleküle Diamid enthalten, als die analogen Metallchlorid-Ammoniakverbindungen Ammoniak, scheint aber mehr für das Radical $=H_2N-NH_2=$ und Formeln wie $R\left\langle\begin{array}{l}NH_2-NH_2Cl\\ |\qquad\quad |\\ NH_2-NH_2Cl\end{array}\right.$ zu sprechen. — [2]) Ber. 15, 2789.

Natronlauge versetzt wird, entsteht ein glänzender Kupferspiegel. Die Schwerlöslichkeit des Diammonium-Kupfersulfats läfst sich sehr vortheilhaft zur Abscheidung von Hydrazinsulfat, z. B. aus unreinen Laugen, benutzen. — *Diammonium-Nickelsulfat*, $Ni SO_4 + (N_2H_5)_2 SO_4$, besteht aus weifslich-grünen mikroskopischen Prismen und löst sich in 275,5 Thln. Wasser von 18°. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe; die Lösung scheidet beim Erhitzen rothes Nickelsulfat-Diamid aus. — *Diammonium-Kobaltsulfat*, $CoSO_4 + (N_2H_5)_2 SO_4$, bildet rosenrothe, mikroskopische Krystalle; es löst sich in 305 Thln. Wasser von 12°. Die rothe, ammoniakalische Lösung giebt beim Kochen einen rothen Niederschlag. — *Diammonium-Ferrosulfat*, $FeSO_4 + (N_2H_5)_2 SO_4$, ist ein fast weifses, krystallinisches Pulver, das sich in 325 Thln. Wasser von 12° löst und von Ammoniak zersetzt wird. — *Diammonium-Manganosulfat*, $MnSO_4 + (N_2H_5)_2 SO_4$, ist ein weifses, krystallinisches Pulver mit sehr schwachem, röthlichem Schimmer und löst sich in 60 Thln. Wasser von 18°. — *Diammonium-Zinksulfat*, $ZnSO_4 + (N_2H_5)_2 SO_4$, bildet ein krystallinisches, weifses Pulver, das sich in 184,8 Thln. Wasser von 12°, sowie leicht in Ammoniak auflöst. Die farblose, ammoniakalische Lösung giebt beim Erhitzen einen weifsen Niederschlag. — Das *Cadmiumsalz*, $CdSO_4 + (N_2H_5)_2 SO_4$, ist dem Zinksalz sehr ähnlich und löst sich in 202,5 Thln. Wasser von 12°. Weitere Doppelsulfate scheint das Hydrazin nicht einzugehen. — Die *Doppelchloride* des Diammoniums sind wegen ihrer grofsen Löslichkeit schwerer darzustellen. *Zweifach-Diammonium-Mercurichlorid*, $HgCl_2 + 2 N_2H_5Cl$, krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol. Quecksilberchlorid und 2 Mol. Diammoniumbichlorid in langen, sechsseitigen Säulen, aus heifsem Alkohol in schneeweifsen Blättern, schmilzt unzersetzt bei 178° und löst sich leicht in Wasser und heifsem Alkohol. — *Einfach-Diammonium-Cadmiumchlorid*, $CdCl_2 + N_2H_5Cl$, krystallisirt in glashellen, zarten Nadeln, welche bei 250° noch nicht schmelzen, sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen. Die ammoniakalische Lösung giebt, mit Salzsäure fast neutralisirt, einen weifsen Niederschlag von Diamidverbindung. — *Zweifach-Diammonium-Cadmiumchlorid*, $CdCl_2 + 2 N_2H_5Cl + 4 H_2O$, entsteht neben dem vorstehenden Doppelsalze und aus demselben, wenn man die ausgeschiedenen Krystalle längere Zeit unter der Mutterlauge stehen läfst. Es krystallisirt in kurzen, derben, schief abgeschnittenen Prismen, welche an der Luft rasch verwittern. — *Einfach-Diammonium-Zinkchlorid*, $ZnCl_2 + N_2H_5Cl$, krystallisirt in hygroskopischen, sechsseitigen Prismen. — *Zwei-*

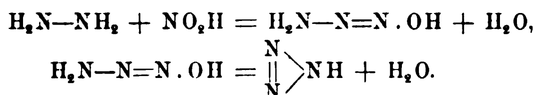
fach-Diammonium-Zinkchlorid, $ZnCl_2 + 2 N_2H_5Cl$, bildet zerbrechliche, weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 135°; es zerflieſst an der Luft. — *Einfach-Diammonium-Zinnchlorür*, $SnCl_2 + N_2H_5Cl$, krystallisirt aus warmem Alkohol in weiſsen, perlmutterglänzenden Krystallblättern vom Schmelzpunkt 105°. — Das *Zweifach-Diammonium-Zinnchlorür*, $SnCl_2 + 2 N_2H_5Cl$, bildet farblose, in absolutem Alkohol wenig lösliche, stark hygroskopische Krystalle. — *Nickelsulfat-Diamid*, $NiSO_4, 3 N_2H_4$, fällt aus einer Nickelsulfatlösung auf Zusatz von Hydrazinhydrat als hell rothvioletter Niederschlag. — *Zinksulfat-Diamid*, $ZnSO_4, 2 N_2H_4$, ist ein weiſser, krystallinischer Niederschlag, *Kobaltsulfat-Diamid*, $CoSO_4, 3 N_2H_4$ (?), ein fleischfarbener Niederschlag. — *Zinkchlorid-Diamid*, $ZnCl_2, 2 N_2H_4$, und *Cadmiumchlorid-Diamid*, $CdCl_2, 2 N_2H_4 + H_2O$, sind weiſse, in Wasser unlösliche, in Ammoniak leicht lösliche Niederschläge. *O. H.*

Nach Angaben von Th. Curtius[1]) gelingt die Darstellung einer verdünnten Lösung von *Stickstoffwasserstoffsäure* bequem und ungefährlich in der Weise, daſs man die rothen Gase aus Salpetersäure und Arsentrioxyd in eine eiskalte, verdünnte, wässerige Hydrazinhydratlösung einleitet, bis anhaltende Gasentwickelung eintritt, oder daſs man die rothen Dämpfe erst auf Eisstücken condensirt und die blaue Flüssigkeit bis zum Eintritt der Gasentwickelung in die verdünnte Hydrazinhydratlösung einträgt, ein Versuch, der sich besonders für Vorlesungszwecke eignet. *Wt.*

Angelo Angeli. Sopra un modo di formazione del sale argentico dell' acido azotidrico[2]). — Analog der bekannten Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amide und der dementsprechenden von Wislicenus nachgewiesenen Bildung von untersalpetriger Säure bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin, versuchte Verfasser durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das von Curtius entdeckte Hydrazin $H_2N.NH_2$ die Verbindung $HO.N{=}N{-}N{=}N.OH$ zu erhalten. Nach den Versuchen des Verfassers scheint aber nur eine Amid-Gruppe des Hydrazins mit salpetriger Säure zu reagiren. Setzt man zu einer kaltgesättigten Lösung von Silbernitrit eine Hydrazinsulfatlösung, so scheiden sich sofort weiſse Nadeln ab, die aus dem Silbersalze der Stickstoffwasserstoffsäure bestehen. Die Reaction verläuft jedenfalls nach den Gleichungen:

---

[1]) Ber. 26, 1263. — [2]) Atti reale Acad. Lincei [5] 2, I, 569—571.



$$H_2N{-}NH_2 + NO_2H = H_2N{-}N{=}N.OH + H_2O,$$
$$H_2N{-}N{=}N.OH = \begin{matrix}N\\ \Vert\\ N\end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O.$$

Dieses Verfahren besitzt vor den übrigen Darstellungsweisen der Stickstoffwasserstoffsäure den Vorzug grofser Leichtigkeit und eignet sich zum Vorlesungsversuch, wobei es einfach im Reagensglase ausgeführt werden kann. *Bm.*

J. W. Brühl. Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen [1]). — Das freie Hydroxylamin hat Verfasser nach dem von seinem Entdecker Lobry de Bruyn [2]) eingeschlagenen, jedoch etwas modificirten Verfahren dargestellt; das Methyl- und Aethylhydroxylamin sind von Carl Kjellin im Laboratorium des Verfassers zuerst dargestellt worden. Zur Darstellung des Hydroxylamins wurde die methylalkoholische, vom Kochsalz abgesaugte Lösung, ohne vorläufige Concentration, mittelst des vom Verfasser construirten Vacuum-Apparates unter möglichst geringem Druck thunlichst rasch destillirt, unter Preisgabe des von der Pumpe abgesaugten Methylalkohols. Auf diese Weise ist die Ausbeute eine viel bessere. Die Destillation wurde wegen der Explosionsgefahr im Wasserbade vorgenommen. Bei 22 mm Druck destillirt das Hydroxylamin schon bei 56 bis 57°. Verfasser leitete das Hydroxylamin nicht wie L. de Bruyn durch einen erwärmten, sondern durch einen mit Eiswasser gespeisten Kühler. Obwohl das Hydroxylamin bei ca. 33° schmilzt, erstarrt es nach den Beobachtungen des Verfassers bei einer 0° nur wenig übersteigenden Temperatur nicht, so dafs eine Verstopfung des Kühlers nicht vorkommt; aufserdem wird durch die Anwendung der Kälte eine Verflüchtigung und Zersetzung desselben vermieden. Der Recipient des Destillationsapparates stand in einer Eiskochsalzmischung, in welcher das Hydroxylamin erstarrte und so der Zersetzung und Verdampfung entzogen wurde. Es wurden auf diese Weise in kurzer Zeit 66 Proc. der theoretischen Ausbeute, d. h. annähernd das Vierfache, wie von L. de Bruyn, erhalten. Verfasser fand die Angaben L. de Bruyn's über die Eigenschaften des Hydroxylamins bestätigt. Es krystallisirt in langen farblosen Spiefsen, schmilzt nach L. de Bruyn bei 33,05° und siedet unter 22 mm Druck bei 58°. Verfasser fand den Schmelzpunkt mit eingesenktem Thermometer bei 32 bis 33°, im Capillarrohr bei 33

---

[1]) Ber. **26**, 2508—2514. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **10**, 100 u. **11**, 18.

bis 34° und den Siedepunkt unter ca. 22 mm Druck bei 56 bis 57°. Verflüssigt kann das Hydroxylamin in der Ruhe auf 0° abgekühlt werden, heftig erschüttert, wird es aber fest. Im starren Zustande zersetzt es sich nicht, auch im flüssigen Zustande scheint bei 0° keine Zersetzung zu erfolgen, bei 10° beginnt dieselbe unter beginnender Bläschenbildung (wesentlich Stickstoff) und bei über 20° beginnt eine continuirliche Gasentwickelung, die mit der Temperatur zunimmt. Im frischen Zustande detonirt ein im Probirglas auf freier Flamme erhitzter Tropfen mit dem Getöse eines Kanonenschusses. Verfasser ermittelte ferner folgende Constanten: Dichte (bezogen auf Wasser von 4°) bei 0°: 1,2255, 10°: 1,2156, 23,5°: 1,2044; den Brechungsindex n bei 23,5° für:

Li: 1,43754	H_α: 1,43801	Na: 1,44047
Tl: 1,44323	H_β: 1,44652	H_γ: 1,45137

und

$\mathfrak{R}_\alpha$: 0,2180	$\mathfrak{R}_{Na}$: 0,2190	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$: 0,0057
$\mathfrak{M}_\alpha$: 7,193	$\mathfrak{M}_{Na}$: 7,228	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$: 9,190.

Nach der ermittelten Molekulardispersion:

$$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = \left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 - 2}\right)\frac{P}{d} = 0{,}19,$$

übt die Verbindung H_2NOH eine auffallend geringe Farbenzerstreuung aus. Dieselbe Zahl hat Verfasser früher[1]) als die Atomdispersion für den Stickstoff selbst im Triäthylamin festgestellt, so dafs die übrigen Atome OH_3 im Hydroxylamin anscheinend gar kein Zerstreuungsvermögen zeigen würden. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dafs die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs, wie Verfasser gezeigt hat, von der Art der Elemente abhängig sind, mit denen derselbe verbunden ist, und dafs diese Constanten für den mit Kohlenstoff gesättigten Stickstoff am gröfsten und viel geringer für den mit Wasserstoff und Sauerstoff verketteten Stickstoff sind. *Bm.*

Heinrich Goldschmidt und Kyriakos L. Syngros. Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten[2]). — Wenn man eine wässerige Lösung von Zinkchlorid und Hydroxylaminchlorid mit so viel Soda versetzt, dafs alles Chlor an Natrium gebunden werden kann, so fällt beim Durchleiten von Luft durch die Lösung ein weifser Niederschlag, $Zn(NH_2OH)_2CO_3$. Bei Eisen fällt ein unreiner schwarzer Niederschlag, wenn man Wasserstoff

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 174. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 129—146.

durchleitet. Bei Mangan mufs man 6 Mol. Hydroxylaminchlorid auf ein Manganchlorür mit 4 Mol. Soda versetzen, um den Niederschlag $Mn_4CO_3(NH_2OH)_3 2H_2O$ zu erhalten. Der Nickelniederschlag war nicht rein. Beim Cadmium wurde merkwürdiger Weise ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Cd(NH_2OH)_2Cl_2$ erhalten. *v. Lb.*

S. Kolotoff[1]) theilte einige Beobachtungen „über die Zersetzung des Hydroxylamins durch Aetznatron" mit, die nicht ausschliefslich nach den beiden von Berthelot angegebenen Formeln verläuft. Das schwefelsaure Salz dieser Base zerfällt aufserdem noch in Stickoxydul, Ammoniak und Wasser. Die als Zwischenproduct vermuthete untersalpetrige Säure konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. *St.*

Watson Smith. Fernere Bemerkungen über die Bildung von Stickoxydul[2]). — Bei der Zersetzung von Ammoniumnitrat tritt zuerst eine theilweise Spaltung in NH_3 und HNO_3 ein; ein Ueberschufs von freiem NH_3 erhöht die Temperatur, bei der sich Stickoxydul bildet, um mehr als 50 bis 60°. Diese verzögernde Einwirkung von NH_3 tritt noch mehr hervor bei der Erhitzung eines Gemenges von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat. Durch einen Ueberschufs von Ammonsulfat wird aber alle Salpetersäure zu N_2O reducirt. Bei schneller Erwärmung des Gemisches auf 240°, der Temperatur der beginnenden N_2O-Entwickelung, entsteht das Stickoxydul durch directe Einwirkung der Ammoniumgruppe des Sulfats auf die NO_3-Gruppe des Natriumnitrats. Bei langsamer Erwärmung des Gemisches auf 240° erfolgt zuerst Abspaltung von NH_3 und saurem Ammonsulfat aus dem Ammonsulfat, dann Bildung von HNO_3 und NH_4NaSO_4 aus saurem Ammonsulfat und Natriumnitrat, dann Spaltung von $NaNH_4SO_4$ in $HNaSO_4$ und NH_3, darauf Entwickelung von HNO_3 aus $HNaSO_4$ und $NaNO_3$ und schliefslich Verbindung der HNO_3 mit dem NH_3 zu NH_4NO_3 resp. gegenseitige Zersetzung der beiden Gase bei 230° zu N_2O und $2H_2O$. *Hz.*

Watson Smith et Elmore. Nouveau procédé de fabrication du protoxyde d'azote. F. P. Nr. 222875 vom 21. October 1892[3]). — Gegenstand des Patentes ist die Darstellung von Stickoxydul durch Zersetzung eines Gemisches von Natriumnitrat (17 Thle.), Kaliumnitrat (20 Thle.) und Ammoniumsulfat (13 bis 14 Thle.) durch Wärme. Das Gemisch wird in einer Retorte

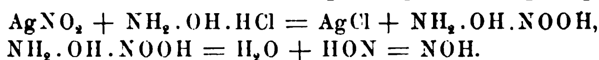
---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 293—294; Ref.: Ber. 26, 761. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 10—12. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, I, Patente 113.

anfangs auf 230°, zum Schlufs auf 300° erhitzt und zwar so, dafs das sich condensirende Wasser nicht in die Retorte zurückfällt. Die Nitrate können auch vorher geschmolzen und das Ammonsulfat später hinzugefügt werden. *Bm.*

S. Tanatar. Darstellung der untersalpetrigen Säure [1]). — Wird die Methode von Divers in der Weise abgeändert, dafs statt des festen flüssiges 1 proc. Natriumamalgam verwandt wird, welches man langsam zu der gekühlten Kaliumnitritlösung (100 g auf 2 Liter Wasser) zufliefsen läfst, so wird doppelt so viel Untersalpetersäure in Form ihres Silbersalzes gefällt werden. Noch besser benutzt man die Reaction zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure: $NH_2OH + HNO_2 = 2HNO + H_2O$. Man fügt zu einer Kaliumnitritlösung die äquivalente Menge gelöschten Kalk, dann salzsaures Hydroxylamin und erwärmt auf 50°. Nach zwei Tagen wird die untersalpetrige Säure vom Kalk abfiltrirt, mit Essigsäure versetzt und die Salzsäure als Chlorsilber gefällt. — Kalium- oder Baryumnitrit, mit Cyankalium trocken gemischt, explodirt beim Erwärmen; wird das Gemisch aber mit der fünffachen Menge Baryumcarbonat vermischt in ein langes Glasrohr gebracht und dieses an einem Ende erwärmt, so erfolgt die Bildung von Silbercyanamid, CN_2Ag_2. Dieses unterscheidet sich durch seine höher gelbe Farbe und durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak vom untersalpetrigsauren Silber. *Mt.*

C. Paal. Zur Kenntnifs der untersalpetrigen Säure [2]). — Wenn man Silbernitrit auf salzsaures Hydroxylamin einwirken läfst, so entsteht, wie Verfasser zeigt, zunächst salpetrigsaures Hydroxylamin, und dann unter Wasserabspaltung untersalpetrige Säure:



$$AgNO_2 + NH_2.OH.HCl = AgCl + NH_2.OH.NOOH,$$
$$NH_2.OH.NOOH = H_2O + HON = NOH.$$

Die Ausbeute an untersalpetriger Säure ist dabei aber sehr gering. Wird mehr Silbernitrit, als der Theorie entspricht, angewandt, so liefert die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Fällen mit Silbernitrat und Ammoniak ein Doppelsalz von untersalpetrigsaurem und salpetrigsaurem Silber, welches nach dem Befreien von anhaftendem überschüssigen Silbernitrit durch heifses Wasser, Lösen in Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak die Zusammensetzung $Ag_2N_2O_2 . 2AgNO_2$ zeigt und in seinem Aeufsern dem untersalpetrigsauren Silber ganz ähnlich ist. Durch Verdunsten

---

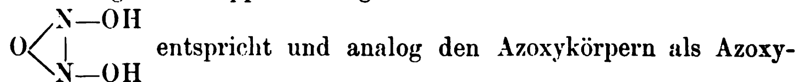
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, 342—345; Ber. 26. 763—764, Ref. — [2]) Ber. 26, 1026—1028.

der ammoniakalischen Lösung wurde das Salz in gelben Krystallkörnchen erhalten, die sich an der Oberfläche bald schwärzten. Der Verfasser untersuchte auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylhydroxylamin, konnte jedoch nur Benzylalkohol als Reactionsproduct erhalten. *Br.*

Anton Thum. Beiträge zur Kenntnifs der untersalpetrigen Säure [1]). — In der Einleitung bespricht Verfasser die Versuche von Maumené und Divers, welche zur Entdeckung der untersalpetrigen Säure und ihres bis jetzt einzig bekannten Silbersalzes führten. Durch Zorn wurde eine andere Darstellungsweise, wie die bisherige aus Nitrat oder Nitrit und Natriumamalgam, nämlich durch Reduction von salpetrigsaurem Alkali mittelst Eisenhydroxydul eingeführt. Ferner soll sich noch nach Divers und Tamemasa Haga Alkalihyponitrit bilden beim Einleiten von Stickoxyd in alkalische Zinnoxydullösung. Zur Darstellung der untersalpetrigen Säure eignen sich nur zwei der bekannten Bildungsweisen, nämlich die Reduction des salpetrigsauren Alkalis mittelst Natrium und mittelst Eisenhydroxydul. Neben der untersalpetrigen Säure entstehen noch viele Zwischenproducte in Folge der Reduction, wie Ammoniak, Hydroxylamin, Stickstoff und Stickoxydul. Das Auftreten des Stickstoffs wird einerseits erklärt durch Einwirkung des Reductionsmittels auf bereits gebildete Hyponitrite, andererseits durch die Zersetzung von Hydroxylamin. Verfasser weist nach, dafs die untersalpetrige Säure durch Natriumamalgam nur wenig angegriffen wird, und dafs das Auftreten von Stickstoff wahrscheinlich aus einer Wechselwirkung von Dihydroxylamin und Hydroxylamin zu erklären ist, z. B. $H.N:(OH)_2 + H_2:N.(OH) = 3H_2O + N_2$. Dunstan und Dymond führen die Bildung von Stickoxydul auf eine Zersetzung von concentrirter Hyponitritlösung zurück, was Verfasser jedoch in Abrede stellt, da man eine Lösung von untersalpetriger Säure mit viel überschüssiger Natronlauge kochen kann, ohne nennenswerthe Gasentwickelung und Zerstörung der Säure zu bewirken. Ueber die Bildung von untersalpetriger Säure aus Hydroxylamin hat Verfasser Versuche angestellt. V. Meyer hat nachgewiesen, dafs Hydroxylaminsalz und Natriumnitrit unter Bildung von $2H_2O$ und N_2O auf einander einwirken. Falls nur ein Molekül Wasser gebildet würde, wäre die Bildung von Hyponitrose auf diesem Wege möglich. Bei der Auffassung der untersalpetrigen Säure als Azokörper könnte die Bildung nach folgendem Procefs

[1]) Wien. Akad. Ber. 102, 284—300.

vor sich gehen: $HONH_2 + ONOH = H_2O + HON = NOH$. Versuche zeigten, dafs auf diese Weise eine, wenn auch nur untergeordnete Bildung von untersalpetriger Säure stattfindet. Verfasser liefs berechnete Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit auf einander einwirken und erhielt durch Fällen mit Silbernitrat einen blafsgelben Niederschlag, aus welchem das untersalpetrigsaure Silber durch Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt wurde. Die Analyse ergab 77 Proc. Silber, während das reine Salz 78,26 Proc. verlangt. In alkalischer Lösung tritt keine Bildung von salpetriger Säure ein. Salpetrige Säure läfst sich in saurer Lösung glatt titriren, nicht aber in alkalischer. Da nun L. Storch gefunden hat, dafs Permanganat in alkalischer Lösung durch arsenige Säure titrirt werden kann, so giebt dies ein Mittel an die Hand, durch parallel gehende Titration in alkalischer und saurer Lösung mit Kaliumpermanganat alle bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin entstehenden Stickstoffsauerstoffverbindungen, mit Ausnahme des Stickoxyduls, quantitativ zu bestimmen, zumal auch das Hydroxylamin mafsanalytisch leicht bestimmt werden kann. Nothwendig ist, dafs man stets einen grofsen Ueberschufs an Permanganat anwendet. Bei der Titration des Hydroxylamins gelangte Verfasser zu einem Product, welches nach dem Mengenverhältnifs des verbrauchten Permanganats zwischen der salpetrigen Säure und der untersalpetrigen Säure lag. Er nimmt an, dafs dieses Product durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms an das Molekül der untersalpetrigen Säure entsteht und mithin unter Auflösung der Doppelbindung der beiden N-Atome der Formel



hydroxyl zu bezeichnen wäre. Bisher ist es dem Verfasser nur gelungen, bis zu diesem Körper zu oxydiren, er stellt aber weitere Veröffentlichungen in Aussicht. Eine fernere Bildungsweise von Hyponitrose zeigt Verfasser in der Einwirkung von alkalischem Kupferoxyd auf Hydroxylamin, jedoch ist die Ausbeute nur sehr gering. Die untersalpetrige Säure ist wasserfrei selbst bei niedrigen Temperaturen nicht zu erhalten, da dieselbe sehr unbeständig ist und sich leicht explosionsartig zersetzt. Die Eigenschaften wurden deshalb in wässeriger Lösung studirt, die leicht aus dem Silbersalz durch Zersetzen desselben mit Salzsäure erhalten werden kann. Die Lösung stellt eine farblose, stark sauer reagirende Flüssigkeit dar, die selbst beim Kochen gegen ver-

dünnte Säuren und Alkalien beständig ist. Durch Permanganat wird sie sowohl in saurer wie alkalischer Lösung oxydirt. Die wässerige Lösung der untersalpetrigen Säure zersetzt sich allmählich in Stickoxydul und Wasser, wenig Alkali begünstigt, viel Alkali verzögert die Zersetzung. Die Oxydation der untersalpetrigen Säure mit Permanganat geht in saurer Lösung bis zur Salpetersäure, in alkalischer bis zur salpetrigen Säure vor sich. Salpetrige Säure wirkt auf untersalpetrige Säure zersetzend ein. Wie Zorn durch den Nachweis eines sauren Barytsalzes dargethan hat, ist die untersalpetrige Säure zweibasisch. Nach Angaben von Divers soll freie untersalpetrige Säure Jodlösung entfärben und die Stärkebläuung verhindern, während van der Plaats findet, dafs Jodkaliumstärke dadurch blau gefärbt wird. Verf. widerlegt durch Versuche diese Angaben. Seine Hyponitrose färbt angesäuerte Jodkaliumstärkelösung nicht blau und scheidet kein Jod aus, ebenso verhindert sie nicht die Blaufärbung, die durch salpetrige Säure erzeugt wird. Gegen reducirende Reagentien ist die untersalpetrige Säure sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung sehr beständig. *Bm.*

D. H. Jackson. Notiz über Hyponitrite[1]). — Man erhält Natriumhyponitrit am besten durch Reduction von Natriumnitrat in wässeriger Lösung mit verdünntem Natriumamalgam. Um die Reduction von Silbernitrat durch das gleichzeitig entstehende Hydroxylamin zu vermeiden, zerstört man dieses vor dem Zusatz des Silbersalzes durch Quecksilberoxyd und fällt dann mit Silberlösung. Man kann auch direct aus der alkalischen Lösung das Natriumhyponitrit krystallisirt erhalten, wenn man die stark alkalische Lösung über Schwefelsäure eindunstet. Das Natriumhyponitrit ist in stark alkalischer Lösung weit beständiger, als in neutraler. Reines Natriumhyponitrit erhält man auch durch Umsetzung von Silberhyponitrit mit Chlornatriumlösung und Fällung mit Alkohol. Behandelt man das Silbersalz mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium und engt das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure ein, so gewinnt man das Ammoniumhyponitrit in Form langer Nadeln. *Bdl.*

L. Marchlewski. Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung[2]). — Verfasser sucht die Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure an der Hand neuer, durch die elektrolytische Dissociationstheorie gewonnener Gesichtspunkte zu entscheiden. Löst man reines Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3)

---

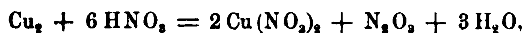
[1]) Chem. News 68, 266—267. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 88—91.

in Wasser, und erhält man dabei eine die Elektricität leitende Flüssigkeit, so mufs man eine Ionisirung der aus N_2O_3 und H_2O entstandenen salpetrigen Säure in H- und NO_2-Ionen annehmen. Den Beweis glaubt er zu erbringen, wenn er das Verhältnifs des Gesammtstickstoffs zum salpetrigsauren Stickstoff gleich 1 findet. Der Gesammtstickstoff wurde im Lunge'schen Gasvolumeter, der salpetrigsaure Stickstoff mittelst $^1/_2$ Normal-Chamäleon ermittelt. In einem besonderen Apparat stellte er die Leitfähigkeit der aus N_2O_3 und H_2O erhaltenen Flüssigkeit fest. Nachdem dies geschehen war, liefs er die Flüssigkeit in reine concentrirte Schwefelsäure fliefsen, in welcher alsdann die Stickstoffbestimmungen ausgeführt wurden. Von fünf Versuchen fielen drei negativ aus, bei zweien war das Stickstoffverhältnifs gleich 1. Verfasser glaubt dieses ungünstige Resultat auf nicht vollkommene Reinheit des Salpetrigsäureanhydrids zurückführen zu können. *Bm.*

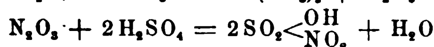
Paul C. Freer and Geo. O. Higley. The action of metals on nitric acid[1]). — Nachdem der Verfasser gezeigt hat, dafs die Arbeiten von Millon[2]), Gay-Lussac[3]) und Acworth[4]) ergänzungsbedürftig sind, beschreibt er folgende Methode der Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Kupfer. Der gebrauchte Apparat besteht aus einem Rundkolben, welcher durch eine von drei Röhren durchsetzte, angeblasene Hohlkugel geschlossen ist. Die erste Röhre trägt einen Dreiweghahn und kann als Tropftrichter und Einleitungsrohr für Kohlensäure gebraucht werden. Die zweite ist die Führung eines Rührers. Die dritte steht mit einem Kühler in Verbindung, dessen Fortsetzung eine mit Glaswolle gefüllte Glasröhre ist, an die sich eine Winkler'sche Spirale schliefst, welche in ein Gasableitungsrohr mit umgebogener Spitze ausgeht. In den Kolben werden Kupferspäne gebracht, dann wird die Luft durch Kohlensäure verdrängt und, indem die Temperatur genau durch ein Wasserbad geregelt wird, fügt man die Salpetersäure durch den Tropftrichter zu. Ist die Reaction beendet, so wird auf 100° erhitzt und die Gase, Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure, werden von concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) absorbirt. Das Stickoxyd, Stickoxydul und der Stickstoff werden über Quecksilber aufgefangen. Die Nitroschwefelsäure wird mit Permanganat titrirt und der Gesammtstickstoff wird als NO bestimmt. Auf Grund folgender beiden Reactionen:

---

[1]) Amer. Chem. J. 15, 71—81. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 6, 95. — [3]) Daselbst, S. 385. — [4]) Chem. Soc. J. 18, 828.

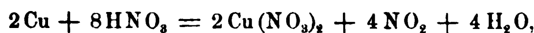


$$\mathrm{Cu_2 + 6\,HNO_3 = 2\,Cu(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3\,H_2O,}$$

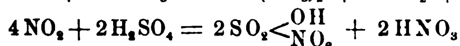


$$\mathrm{N_2O_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,SO_2{<}^{OH}_{NO_2} + H_2O}$$

und



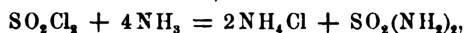
$$\mathrm{2\,Cu + 8\,HNO_3 = 2\,Cu(NO_3)_2 + 4\,NO_2 + 4\,H_2O,}$$



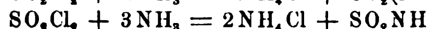
$$\mathrm{4\,NO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,SO_2{<}^{OH}_{NO_2} + 2\,HNO_3}$$

wird der Antheil der salpetrigen Säure und des Stickstoffdioxyds dann berechnet. Weil man der Schwefelsäure zuschrieb, dafs sie den Stickstoff und das Stickoxyd als secundäre Reactionsproducte entwickele, so brachte man schliefslich an Stelle der Winkler'schen Spirale U-Röhren, welche auf — 20° abgekühlt wurden, an. Diese hatten das Resultat, dafs sich über Quecksilber kein Gas mehr zeigte. Es werden also ausschliefslich NO_2 und N_2O_3 bei der Reaction entwickelt und der Einflufs der Reactionstemperatur auf das Verhältnifs beider zu einander ist gering. *v. Lb.*

Wilhelm Traube. Ueber das Amid und Imid der Schwefelsäure [1]). — Läfst man Ammoniak auf eine Lösung von Sulfurylchlorid in Chloroform einwirken, so entstehen nach den Gleichungen:



$$\mathrm{SO_2Cl_2 + 4\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + SO_2(NH_2)_2,}$$



$$\mathrm{SO_2Cl_2 + 3\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + SO_2NH}$$

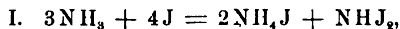
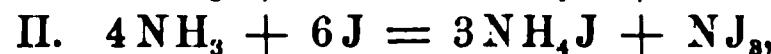
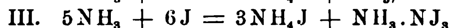
neben Salmiak das neutrale Amid und Imid der Schwefelsäure. Zur Darstellung von Sulfamid sättigt der Verfasser mit 15 bis 20 Volumen Chloroform verdünntes Sulfurylchlorid mit trockenem Ammoniak, löst den Niederschlag in Wasser und fällt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure alles Chlor mit Silbernitrat aus. Im Filtrat wird, nachdem die Säure durch Alkali neutralisirt ist, durch Silbernitrat Sulfimidsilber gefällt, und das Filtrat vom Sulfimidsilber liefert auf Zusatz von Alkali einen wesentlich aus Sulfamidsilber bestehenden Niederschlag. Das entsprechend gereinigte Sulfamidsilber giebt beim Versetzen mit der berechneten Menge Salzsäure eine wässerige Lösung von Sulfamid, welche nach dem Eindampfen im Vacuum bei 40° und Stehenlassen im Exsiccator das Sulfamid in Gestalt grofser Krystalle vom Schmelzpunkt 81° absetzt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fängt das Sulfamid an, Ammoniak zu verlieren, bei 250° zersetzt es sich ganz. Seine wässerige Lösung reagirt neutral, zersetzt sich mit Säuren in Schwefelsäure und Ammoniak, liefert mit Alkalien Sulfaminsäure, und zersetzt sich auf Zusatz von Nitriten unter Stickstoffentwickelung. Sulfamid giebt mit Quecksilbersalzen unlösliche Verbindungen, deren Zusammensetzung von der Con-

---

[1]) Ber. 26, 607—613.

centration der Lösungen abhängt; mit Bleizucker wurde auch eine Bleiverbindung erhalten. Durch Erhitzen von Sulfamid über den Schmelzpunkt — am besten auf 200 bis 210° — wird unter Ammoniakentwickelung Sulfimid erhalten; die Schmelze zersetzt sich beim Lösen in Wasser zum Theil in Imidosulfonsäure (was auf die vorübergehende Bildung von Imidosulfamid, $NH(SO_2NH_2)_2$, aus Sulfamid hindeutet); durch Fällen mit Silbernitrat wird Sulfimidsilber isolirt, welches sich durch Umkrystallisiren reinigen läfst. Aus dem Silbersalz wird mit Salzsäure eine wässerige Lösung des Sulfimids erhalten, welche stark sauer reagirt und beim Einengen nur Ammoniumbisulfat absetzt. Aus dem Sulfimidsilber liefsen sich durch Umsetzung andere Salze des Sulfimids erhalten, so z. B. das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryumsalz, die alle leicht löslich in Wasser sind. *Br.*

J. Szuhay. Beiträge zur Kenntnifs des Jodstickstoffs[1]). — Nach einer Einleitung, in welcher die Eigenschaften der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Jodstickstoffe erörtert werden, beschreibt der Verfasser die Darstellung des Jodstickstoffs aus Ammoniak und einer Lösung von Jod in Jodkalium, die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung und einige ihrer Reactionen. Zur Darstellung setzt man zu einer concentrirten Jodkaliumlösung bis fast zur Sättigung Jod zu, und versetzt dann mit überschüssigem Ammoniak. Das Product, ein feines zartes Pulver, wird, da es von Wasser zersetzt wird, mit 1 proc. Natriumchlorid- oder -sulfatlösung gewaschen. Seine Zusammensetzung wurde, da der Körper seiner Zersetzlichkeit halber in trockenem Zustande nicht abgewogen werden kann, auf die Weise ermittelt, dafs das Mengenverhältnifs der bei seiner Bildung und der bei seiner Zersetzung entstehenden Körper bestimmt wurde. Zunächst wurde festgestellt, dafs bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak nur Jodstickstoff und Jodammonium entstehen und zwar in dem Verhältnifs, dafs von dem angewandten Jod die Hälfte zu Jodstickstoff, die Hälfte zu Jodammonium wird. Dieser Thatsache entsprechen drei Bildungsgleichungen:

$$\text{I. } 3NH_3 + 4J = 2NH_4J + NHJ_2,$$
$$\text{II. } 4NH_3 + 6J = 3NH_4J + NJ_3,$$
$$\text{III. } 5NH_3 + 6J = 3NH_4J + NH_3.NJ_3$$

und demnach drei Formeln für den Jodstickstoff. Eine Entscheidung zwischen den dreien wurde durch die Untersuchung seiner Zersetzungsproducte mit schwefliger Säure ermittelt; bei dieser

---

[1]) Ber. 26, 1933—1945.

Zersetzung entstehen Schwefelsäure, Jodwasserstoff und Ammoniak und zwar im Molekularverhältnifs 2:2:1; daraus folgt, dafs im Jodstickstoff das Atomverhältnifs von Jod und Stickstoff 2:1 ist, und ihm die aus Bildungsgleichung I folgende Formel zukommt. Mit dieser Formel stehen auch die Eigenschaften des Körpers im Einklang, die für seine saure Natur sprechen. Mit feuchtem Silberoxyd oder mit ammoniakalischem Silbernitrat liefert der Jodstickstoff einen schwarzen, explosiven, Silber enthaltenden, in Ammoniak unlöslichen Körper von der Zusammensetzung $AgNJ_2$, die auf einem ähnlichen Wege, wie die Zusammensetzung des Jodstickstoffs selber, ermittelt wurde: beim Erwärmen unter Wasser zerfällt der Körper in Stickstoff, Jodsilber und Jod, und zwar wird auf 1 Mol. Jodsilber 1 Atom Jod gebildet; mit Natriumamalgam oder mit Aluminiumspänen in alkalischer Lösung wird metallisches Silber, Ammoniak und Jodnatrium gebildet, und zwar im Verhältnifs: 1 Atom Ag : 1 Mol. NH_3 : 2 Mol. JNa. Es wurde versucht, das saure Wasserstoffatom des Jodstickstoffs aufser durch Silber auch durch andere Metalle zu ersetzen, aber es konnten keine Körper im festen Zustande isolirt werden; allerdings giebt das Silbersalz mit der wässerigen Lösung von Alkali- und Erdalkalicyaniden neben Silbercyanid eine Lösung, die mit Silbernitrat das ursprüngliche Silbersalz des Jodstickstoffs wieder liefert, so dafs die Existenz der entsprechenden Salze in der wässerigen Lösung wohl anzunehmen ist. Mit Blei gelang es auch nicht, haltbare Producte zu gewinnen. *Br.*

Phosphor.

J. W. Retgers. Rother Phosphor ist nicht amorph [1]). — Verfasser untersuchte breitgedrückte Körnchen von rothem Phosphor in Jodmethylen unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte und fand, dafs die dünnen, dunkel carmoisin- bis scharlachroth durchsichtigen Flitterchen auf das polarisirte Licht einwirken und daher nicht amorph, sondern krystallin und zwar stark doppeltbrechend sind. Die gröfseren Theilchen bestehen aus Aggregaten von verschieden orientirten Krystallen und sind meist undurchsichtig. Retgers vermuthet, dafs der rothe Phosphor hexagonal krystallisirt, da alle Elemente entweder regulär oder hexagonal krystallisiren. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs der rothe Phosphor identisch ist mit dem „metallischen Phosphor“ Hittorf's, der in Rhomboëdern mit

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 399—403.

nahezu rechten Winkeln krystallisirt und ebenfalls in dünnen Schichten roth durchscheinend ist. Auch die specifischen Gewichte weichen für rothen (2,19) und metallischen Phosphor (2,34) nicht sehr von einander ab; ebenso ist das elektrische Leitungsvermögen bei beiden Modificationen fast dasselbe und sind beide fast unschmelzbar. *Bm.*

W. Muthmann. Bemerkung über den rothen Phosphor[1]. — Mit Bezug auf die vorstehende Arbeit von Retgers weist Verf. darauf hin, dafs der rothe Phosphor leicht auch im amorphen Zustande erhalten werden kann und dafs der käufliche rothe Phosphor manchmal ein Gemisch von amorphem und krystallisirtem Product ist. Erhitzt man gewöhnlichen Phosphor im zugeschmolzenen Glasrohre in einer Kohlensäureatmosphäre 24 Stunden lang auf 230°, so resultirt ein Product, welches zum gröfsten Theil amorph ist und nur stellenweise krystallinische Partien enthält. Bei einem Versuche, bei dem das Rohr senkrecht im Luftbade stand, fand sich im oberen Theile des Rohres ausschliefslich amorphes Product in Gestalt einer dem Glase anhaftenden Rinde, stellenweise auch in Form von Tropfen. Dieser amorphe rothe Phosphor unterscheidet sich dadurch vom krystallinischen, dafs ersterer eine schön orangerothe Farbe hat, während der krystallinische eine violette Oberflächenfarbe zeigt. Die Theile des amorphen Phosphors liefsen unter dem Mikroskop das Licht mit schön orangerother bis gelbrother Farbe durch und erwiesen sich als vollkommen isotrop. Der Bruch ist deutlich muschelig. Die Substanz zeigt also alle Eigenschaften eines amorphen Körpers. Der untere krystalline Theil zeigte genau die von Retgers beschriebenen Eigenschaften. Auch in einer von drei Proben käuflichen rothen Phosphors fand Verfasser amorphe Theilchen von orangerother Farbe und muscheligem Bruch. Zu den gleichen Resultaten gelangten bereits vor längerer Zeit Troost und Hautefeuille[2]. *Bm.*

Typke. Perfectionnements apportés à la préparation de certains produits phosphoreux. Franz. Pat. 219665 vom 1. Juni 1892[3]. — Phosphor wird aus Phosphorwasserstoff dargestellt, der von der Herstellung von Hypophosphiten herrührt. Der durch Abkühlung von Feuchtigkeit befreite Phosphorwasserstoff wird durch Retorten, welche gegen das Gas widerstandsfähige, erhitzte Substanzen enthalten, geleitet, wobei derselbe sich zer-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 403—404. — [2]) Compt. rend. **78**, 748. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, II. Patente 50—51.

setzt und Phosphor liefert, der sich verflüchtigt und gesammelt wird. *Bm.*

Charles A. Cameron. Ueber die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Selendioxyd[1]). — Leitet man Phosphorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von Selendioxyd, so wird das Gas vollständig absorbirt und es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der Phosphor und Selen enthält. Da sich der Niederschlag schnell unter Ausscheidung von rothem Selen zersetzt, liefs sich die Zusammensetzung der Verbindung nicht quantitativ ermitteln. Nur ein gewisser Theil des Selens wurde durch den Phosphorwasserstoff niedergeschlagen in Mengen, die von der Temperatur und der Geschwindigkeit des Gasstromes abhingen, der gröfsere Theil des Selens blieb als Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$ gelöst. *Bm.*

A. Berg u. L. Cari-Mautrand. Neue Explosionsstoffe[2]). — Diese neuen Explosionsstoffe sind Gemische aus Hypophosphiten und Chloraten. Trocknet man Baryumhypophosphit und Kaliumchlorat je für sich, mischt gleiche Theile und entzündet das Gemisch, so erfolgt dumpfe Explosion. Die Schnelligkeit der Verbrennung ist sehr beträchtlich. Finden die Gase bei ihrer Ausdehnung den geringsten Widerstand, so wird die hemmende Materie durch die Explosion zerstört. Z. B. legt man einen Korkstopfen von ca. 3 cm Länge auf 1 bis 2 dcg des Gemisches, so wird der Korkstopfen durch die Explosion in Stücke zerrissen. Die Explosion kann auch durch einen Schlag oder durch den elektrischen Funken hervorgerufen werden. Ein Zusatz von etwas Magnesiumpulver zu dem Gemisch erzeugt kurz andauernde, blendende Lichteffecte, die man für photographische Zwecke verwerthen kann. Bringt man einen Tropfen eines anderen Gemisches, erhalten durch Mengen einer eingedickten Lösung von Natriumhypophosphit mit Natriumchlorat oder Kaliumchlorat, auf eine dünne Platte aus Metallblech, erhitzt, wobei sich die Masse verflüssigt, da das Chlorat sich löst, siedet und trocknet ein, so wird eine sehr heftige Explosion erzeugt, durch die meist die als Unterlage dienende Metallplatte durchlöchert wird. *Mt.*

W. A. Shenstone und C. R. Beck. Preparing Phosphoric Anhydride free from the Lower Oxides of Phosphorus[3]). — Selbst in den besten Handelssorten von Phosphorpentoxyd findet man geringe Mengen niederer Oxyde des Phosphors, die man dadurch

---

[1]) Chem. News 66, 271. — [2]) Bull. soc. chim. 9, 94—95. — [3]) Chem. Soc. J. 63, 475—478.

nachweisen kann, dafs Silbernitratlösung oder Quecksilberchloridlösung reducirt wird. Um reines, von niederen Oxyden freies Phosphorsäureanhydrid zu erhalten, leitet man die Dämpfe des Anhydrids mit überschüssigem Sauerstoff langsam über Platinschwamm. Threlfall hat ein ähnliches Verfahren [1]) eingeschlagen, welches aber nicht zu empfehlen ist, da er Platin und Asbest gebraucht. Der Asbest wird durch das Anhydrid angegriffen und das Platin theilweise von der dabei entstehenden Verbindung eingeschlossen und unwirksam gemacht. *Mt.*

H. N. Warren. Darstellung reiner Phosphorsäure [2]). — Ein lösliches Phosphat, z. B. Natriumphosphat, wird in eine Lösung von Kupfersulfat eingetragen. Man löst das gebildete unlösliche Kupferphosphat nach dem Auswaschen in einer Phosphorsäurelösung, unterwirft diese Lösung unter Anwendung von Platinelektroden der Elektrolyse und fährt hiermit unter weiterem Zusatz von Kupferphosphat so lange fort, bis die erhaltene Phosphorsäure das gewünschte specifische Gewicht erlangt hat. *Wt.*

Daniel Berthelot. Ueber die elektrischen Leitfähigkeiten der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate [3]). — Anschliefsend an frühere Arbeiten wird, auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen, die Phosphorsäure als einbasische Säure (mit entsprechendem Grenzwerth des Leitvermögens) betrachtet, welche die elektrolytische Dissociation: $PO_4H_3 = PO_4H_2 + H$, aufweist. Die zwei noch vorhandenen Wasserstoffatome der Säure ähneln denen von Phenolhydroxylen (wie bei den Oxybenzoësäuren). — Nach weiteren Bestimmungen (wobei eine Bouty'sche Formel sich gut anwendbar erwies) besitzt Mononatriumphosphat, entsprechend den einbasischen Säuren, kleinere Leitfähigkeit als das Monokaliumphosphat, während die des Ammonphosphats, gleich den Ammonsalzen starker Säuren (Lenz), mit der Verdünnung bis zur Gleichheit mit dem Kalisalz heranwächst. — Die *zweibasischen* phosphorsauren Salze der drei genannten Basen zeigen bei zunehmender Verdünnung fast die gleiche Leitfähigkeitsvermehrung (demnach keine hydrolytische Zersetzung), stärker als die der einbasischen Phosphate, also den neutralen Salzen zweibasischer Säuren entsprechend. Wie bei schwachen (organischen) Säuren leitet das Ammon- schlechter als das Kalisalz. — Die *dreibasischen* phosphorsauren Salze obiger Alkalien weisen, von bestimmter Verdünnung ab, schliefslich fast vollständig werdende

[1]) Phil. Mag. 35, 1—35. — [2]) Chem. News 68, 66. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 28, 5—28.

Hydrolyse auf, wie sich aus der Leitfähigkeit (auch bei Zusatz steigender Mengen Alkalien zu einer bestimmten Phosphorsäuremenge) ergab. — Bei den wahren dreibasischen Säuren (Citronen-, Aconit-, Tricarballylsäure u. s. f.) sind dagegen die ein- und zweibasischen (sauren) Salze hydrolytisch zum Theil gespalten, die (neutralen) dreibasischen aber nicht. *Sch.*

Ludwig Staudenmaier. Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate[1]). — Verfasser hatte die Absicht, ein Kalium-Natriumpyrophosphat darzustellen, welches in zwei Modificationen existiren sollte, einer symmetrischen und einer unsymmetrischen. Letztere Verbindung hoffte er durch Glühen eines Gemenges von Dikaliumorthophosphat und Dinatriumorthophosphat zu erhalten. Dikaliumorthophosphat suchte er analog der Darstellung von Dinatriumorthophosphat aus Phosphorsäure bezw. Monokaliumphosphat und kohlensaurem Kalium zu erhalten. Die beiden Salze reagirten sehr heftig unter Kohlensäureentwickelung auf einander. Die Lösung wurde etwas eingedampft und im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirte jedoch nur Monokaliumphosphat aus. Beim Zusatz einer gröfseren Menge von kohlensaurem Kalium erhielt er auch zum gröfsten Theil Monokaliumphosphat und einige andere leicht zerfliefsliche Krystalle. Um diese getrennt zu erhalten, filtrirte er von dem jedesmal sich ausscheidenden Monokaliumphosphat ab, liefs das Filtrat wieder über Schwefelsäure stehen und filtrirte nach einigen Wochen wieder ab. Nach mehrmaligen Filtrationen erreichte er einen Punkt, wo die neue Verbindung sich ziemlich rein aus der dickflüssigen Masse ausschied. Beim Filtriren derselben ist darauf zu achten, dafs dieselbe kein Wasser und keine Kohlensäure anzieht. Die Masse wurde nun auf Thonteller gestrichen, im Exsiccator getrocknet und gepulvert. Die Analyse ergab 3,69 Proc. Krystallwasser, 7,17 Proc. Constitutionswasser, 42,33 Proc. P_2O_5 und 46,95 Proc. K_2O. Der Körper entsprach der Formel $KH_2PO_4 . 2K_2HPO_4 + H_2O$, einer Molekularverbindung von Mono- und Dikaliumphosphat. Das Salz ist sehr zerfliefslich, löst sich leicht in Wasser; die Reaction ist alkalisch. Beim Glühen verliert es sein Wasser und hinterläfst einen Rückstand, der aus einem Gemisch von Kaliumpyrophosphat und Kaliummonometaphosphat besteht. Eine kaliumreichere Verbindung von der Formel $3K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + 2H_2O$ erhielt er bei Anwendung von Kaliumhydroxyd statt des Kaliumcarbonats. Das Salz ist dem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 383—396.

ersterhaltenen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Von den *Molekularverbindungen der Orthophosphorsäure und Monoalkaliphosphaten* hat Verf. die des Kaliums, Ammoniums und Natriums erhalten und zwar deren übersaure Salze. Fünffachsaures Kaliumorthophosphat: $KH_5(PO_4)_2 = KH_2PO_4H_3PO_4$, erhielt er, indem er Monokaliumphosphat und Orthophosphorsäurelösung in molekularem Verhältnisse mischte und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampfte. Nach dem Erkalten schied sich eine Krystallmasse aus, welche durch Analyse obiger Formel entsprechend gefunden wurde. Reaction des Salzes ist sauer. Bringt man einen Krystall mit Alkohol zusammen, so wird er sofort milchweifs; es ist dies darauf zurückzuführen, dafs der Alkohol die Phosphorsäure auflöst und das Kaliumphosphat ungelöst zurückbleibt. Beim Glühen verbleibt monometaphosphorsaures Kalium. Das Ammoniumsalz wurde auf ähnliche Weise dargestellt, und ist dem Kaliumsalz in Krystallform, Reaction und Zersetzbarkeit sehr ähnlich. Das Natriumsalz hat einen etwas höheren Schmelzpunkt als das Kaliumsalz. Das Resultat der Versuche ist kurz: 1. Dikaliumphosphat ist bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden und alle darauf bezüglichen Angaben in der Literatur sind unrichtig. 2. Aus einer Monokaliumphosphat und Kaliumcarbonat enthaltenden wässerigen Lösung erhält man die Verbindung $2K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + H_2O$. 3. Aus Monokaliumphosphat und 1 Mol. Kali enthaltender Lösung erhält man die Verbindung $3K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + 2H_2O$. 4. Kalium, Ammonium und Natriumphosphat geben mit überschüssiger Phosphorsäure fünffachsaure Salze von der Formel $\overset{I}{M}H_5(PO_4)_2$. *Bm.*

Armand Gautier. Sur quelques phosphates minéraux nouveaux ou trés rares et sur là genèse des phosphates naturels [1]. — Die Untersuchungen des Verf. zeigen, dafs keine der bisherigen Theorien über die Bildung der natürlichen Phosphate vollkommen richtig ist, sondern dafs man zwischen den verschiedenen Phosphaten unterscheiden mufs. Es giebt unter ihnen solche, welche eruptiver Natur sind, solche, welche sich aus Thermen abgesetzt haben, während die jüngeren Bildungen, die eigentlichen Phosphorite, animalischen oder vegetabilischen Ursprunges sind. Die letzteren sind das Product einer Reihe von Umbildungen, bei denen sich Phosphorsäure bildet, die den sie umgebenden Kalkfelsen Kalk entzieht. Bei seinen geologischen Untersuchungen hat Verfasser in der berühmten Minerva- oder Muschelgrotte bei Fauzan (süd-

[1] Bull. soc. chim. [3] 9, 884—907 und Compt. rend. **116**, 1271—1276.

lich von Hérault) ein neues Phosphatlager entdeckt, das sich unter besonderen Bedingungen gebildet hat. Der Boden und der unmittelbare Untergrund dieser Grotte besteht aus einem mit Hydrargillit und etwas Sand gemischten Thon, zwischen dem sich Kalkstein- und Gypsconcretionen, sowie dreibasische Phosphate von Kalk und Thonerde finden. Letztere bilden 3 bis 4 m unterhalb des Bodens eine graugelbe, manchmal schwärzliche, bröcklige und von Höhlungen durchsetzte oder mit Kalkconcretion inkrustirte Felsmasse, von der eine Probe 24,251 Proc. dreibasisch phosphorsauren Kalk, 28,327 Proc. Aluminiumphosphat, $[Al_2(PO_4)_2]$, 19,245 Proc. Thon $(Al_2O_3 . 2SiO_2)$, 4,319 Proc. Fluorcalcium, 3,612 Proc. überschüssige Thonerde und 2,200 Proc. stickstoffhaltige organische Substanz enthielt. Die Zusammensetzung dieses Felsens ist also wesentlich verschieden von der der gewöhnlichen Phosphorite, bei denen der Kalk immer die Gesammtmenge der Phosphorsäure sättigt und die auf 100 Thle. Calciumtriphosphat 5 bis 8,5 Proc. Fluorcalcium enthalten. Aufserdem sind die natürlichen Phosphate gemischt mit Sand, Thon, Kreide, manchmal auch Gyps in wechselnden Mengen. Die Menge der in ammoniakalischem Ammoncitrat löslichen Phosphorsäure übersteigt in den natürlichen Phosphoriten 0,6 bis 0,8 Proc. nicht, während in den Phosphatablagerungen der Minervagrotte die Gesammtmenge der phosphorsauren Thonerde, also fast die Hälfte der Phosphorsäure, in ammoniakalischem Ammoncitrat oder schwachen, kalten, alkalischen Lösungsmitteln löslich ist. Hieraus geht hervor, dafs der dreibasich phosphorsaure Kalk und die phosphorsaure Thonerde nicht verbunden als Doppelsalze, sondern neben einander in dem Phosphat vorhanden sind. Verf. fand in der Grotte eine 0,50 bis 0,80 m starke Ader einer im frischen Zustande milchweifsen, halbteigigen, plastischen Masse, die in lufttrockenem Zustande eine leichte, zerreibbare, weifse Masse mit einem Reflex ins Gelbe darstellte, die auf der Zunge haftete und gröfstentheils aus einem normalen wasserhaltigen Thonerdephosphat, $Al_2(PO_4)_2 . 7H_2O$, besteht, dem Verf. den Namen Minervit giebt. Aufserdem enthält die Masse etwas Thon und Fluorcalcium. Ferner fand Verf. in den Spalten einzelner Gänge der Grotte ein bis jetzt nur aus Guanolagern bekanntes Mineral, den Metabrushit, $(CaHPO_4)_2 . 3H_2O$, in der Form einer pulverförmigen, weifsen Masse, die durch etwas Thon und kohlensauren Kalk verunreinigt war. Auf Grund seiner Untersuchungen über die in der Minervagrotte angetroffenen Bildungen hat Verf. folgende Anschauungen über die Bildung der natürlichen Phosphate. 1. Die ältesten Phosphate in den kry-

stallinischen Gesteinen verdanken ihre Entstehung der Oxydation des Phosphors des centralen Kernes. 2. Die zweite Classe (Apatite auf Erzgängen) verdanken ihre Entstehung der Einwirkung eines an Kohlensäure, häufig auch an Kieselsäure reichen Wassers auf die primären Phosphate der ersten Gruppe. 3. Die dritte Classe der Phosphate, die eigentlichen Phosphorite, in der verschiedensten Form, sind bestimmt organischen Ursprunges. Ihre Entstehung erklärt Verf. folgendermafsen: Die thierischen und pflanzlichen Stoffe liefern bei ihrer Zersetzung unter der Einwirkung von Bacterien reichliche Mengen Ammoniak, Amide, welch letztere in Ammoniak, Fettsäuren und Milchsäure sich zersetzen können, ferner reichliche Mengen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, wenig freien Wasserstoff und Stickstoff, endlich fixe und flüchtige phosphorhaltige Producte. Auf diese erste „Reductionsphase“ folgt nach dem Verschwinden des freien Ammoniaks in Folge des Hinzutrittes der Luft und aërober Fermente eine „Oxydationsphase“, die den Stickstoff der Ammoniaksalze und Amide in Salpetersäure, den Schwefel und die Sulfide in Schwefelsäure und den organischen Phosphor in Phosphorsäure überführt; diese Säuren verbinden sich mit dem Ammoniakstickstoff und auch mit dem Kalk, wenn dieser vorhanden ist. Für die Bildung der Phosphate sind drei Quellen vorhanden, nämlich 1. die bereits im Organismus vorhandenen Phosphate, 2. die phosphorhaltigen Verbindungen, wie Protagon, Lecithin, Nucleïn, die den Phosphor als Glycerinphosphorsäure enthalten und bei der Zersetzung Ammonphosphate liefern, und 3. die phosphorhaltigen, noch wenig bekannten organischen Verbindungen, wie Plastin, Jecorin etc. Die durch das Wasser fortgeführten Ammonphosphate organischen Ursprunges imprägniren den Kalkstein, den sie antreffen, und verwandeln ihn, wie Verf. auch durch Versuche im Kleinen nachweisen konnte, in zwei- oder dreibasisch phosphorsauren Kalk unter Bildung von kohlensaurem Ammon, welches unter dem Einflusse nitrificirender Bacterien bei dem Vorhandensein eines Ueberschusses von Kalk in Calciumnitrat übergeht. Die Bildung von zwei- und dreibasisch phosphorsaurem Kalk aus Kalkstein kann man überall in der Minervagrotte beobachten. Die natürlichen Phosphate des Aluminiums, Eisens, Kupfers etc. bilden sich auf ganz ähnliche Weise wie die Kalkphosphate, durch Einwirkung der Ammonphosphate auf Oxyde oder Carbonate des Eisens, Mangans, Kupfers, bei Gegenwart von Hydrargillit und selbst von Thon. So haben sich die Aluminiumphosphate in der Minervagrotte gebildet, von denen Verf. ein dem Minervit entsprechendes

Phosphat, $Al_2(PO_4)_2 . 7H_2O$, durch Eintrocknen von gelatinöser Thonerde mit Ammonphosphatlösung darstellen konnte. Ein dem Vivianit, $Fe_3(PO_4)_2 . 8H_2O$, ähnlich zusammengesetztes wasserhaltiges Eisenphosphat, $Fe_3(PO_4)_2 . 6H_2O$, stellte Verf. dar durch 210stündiges Erhitzen von feinstgepulvertem Spatheisenstein mit Ammonphosphatlösung auf 83°. Die Bildung des *Natronsalpeters* in den Chilisalpeterlagern von Peru und Chile ist erfolgt durch die Einwirkung von Kochsalz auf den salpetersauren Kalk (der sich in der oben beschriebenen Weise bildet), bei einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalk. Verf. konnte diese Bildung des Natronsalpeters künstlich nachahmen durch 12tägiges Erhitzen jener drei Substanzen bei Gegenwart von Wasser auf ungefähr 80°. *Bm.*

Armand Gautier. Bildung der natürlichen Aluminium- und Eisenphosphate [1]). — Verfasser hat gezeigt, dafs Kalkstein bei der Berührung mit Ammoniumphosphat in zwei- und dreibasisches Kalkphosphat übergeht und dafs sich so die Phosphorite bilden [2]). Durch Einwirkung von Ammonphosphat, welches von der Zerstörung einer Guanobank herrührte, auf eine unter derselben lagernde Hydrargillitschicht hat sich in der Minervagrotte das vom Verfasser entdeckte Mineral Minervit ($P_2O_5 . Al_2O_3 . 7H_2O$) gebildet. Ebenso bildeten sich die mit Kalkphosphat gemischten Aluminiumphosphate der Guano-Inseln Alta Vala bei San Domingo, Redonda in Mexico und Commandeur in Guyana. Diese Bildungen kann man leicht künstlich nachmachen. Gelatinöse Thonerde wurde in eine verdünnte Ammonphosphatlösung gegeben, welche doppelt so viel von diesem Salze enthielt, als zur Bildung des neutralen Aluminiumphosphats, $Al_2(PO_4)_2$, erforderlich ist, und dieses Gemisch bis zur Eintrocknung an der Luft bei 30° stehen gelassen. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen, vollständig ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und in der Kälte durch einen Ueberschufs von Natriumacetat gefällt. So wurde die gesammte Thonerde in ein undeutlich krystallines Aluminiumphosphat verwandelt, das aus in Wasser unlöslichen dreieckigen Blättchen und kleinen, kurzen Prismen von der Zusammensetzung des Minervits bestand. Auch beim Erhitzen von 11,5 g Kaolin mit 18,5 g Ammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, auf ca. 85° (Aufnehmen des ausgewaschenen Rückstandes mit Salzsäure und Fällen mit Natriumacetat) wurden nach 90stündiger Einwirkung 0,62 g Aluminiumphosphat mit einem geringen Ueberschufs von Thon-

[1]) Compt. rend. **116**, 1491—1496. — [2]) Daselbst, S. 1274.

erde gefunden. Dagegen bildet sich kein Aluminiumphosphat beim Behandeln von Thon mit zweibasischem Kalkphosphat weder in der Wärme, noch in der Kälte. Unter den obigen ähnlichen Verhältnissen bilden sich Calcium- und geringe Mengen Thonerdephosphat im Ackerboden. Ebenso, aber langsamer, bildet sich durch die Einwirkung von Ammonphosphat auf in kohlensäurehaltigem Wasser gelöstes Ferrocarbonat oder feines Eisenspathpulver Eisenphosphat. Dies ist wahrscheinlich die Hauptbildungsweise des Vivianits und Dufrenits. Durch Erwärmen von Spatheisensteinpulver mit Ammonphosphat in einem Kolben mit Wasser während 210 Stunden auf 83°, erhielt Verf. ein in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisirendes, weifses, an der Luft in Folge Oxydation sich bald grün färbendes Ferrophosphat von der Zusammensetzung $Fe_3(PO_4)_2$, $6H_2O$, während der Vivianit wahrscheinlich in Folge der Bildung bei niedriger Temperatur 8 Mol. Wasser enthält. Verf. bespricht dann noch einige Erscheinungen bei der Versteinerung. Die schwer zersetzbaren, stickstoffhaltigen Bestandtheile (Osseïn, Keratin, Chitin u. s. w.) der Knochen, Haare, Chitinhüllen u. dergl. bilden bei der Zersetzung langsam Ammoniak, Ptomaïne, Amidoverbindungen etc. unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwickelung. Kommt Wasser, welches die Bicarbonate von Calcium, Eisen, Kupfer oder zweibasisches Kalkphosphat in Lösung enthält, mit den in Zersetzung begriffenen Fossilien in Berührung, so beginnt die Versteinerung. Es scheiden sich in Folge der alkalischen Reaction des sich zersetzenden Körpers alsdann Kalkspath, Eisenspath, dreibasisches Kalkphosphat und, in Folge der Schwefelwasserstoffbildung, Schwefeleisen ab. Während die übrigen wegen ihrer Löslichkeit wieder durch das Wasser entfernt werden können, bleibt das Schwefeleisen unlöslich oder es verwandelt sich bei der fortgesetzten Schwefelwasserstoffentwickelung unter gleichzeitiger Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in Schwefelkies, für dessen Bildung man die Umsetzungen:



$$FeS + H_2S + O = FeS_2 + H_2O$$

und



$$2H_2S + FeCO_3 + O = FeS_2 + 2H_2O + CO_2$$

annehmen kann. *Bm.*

W. Maxwell. Movement of the element phosphorus in the mineral, vegetable and animal kingdoms and the biological function of the lecithines [1]). — Im Anschlufs an seine [2]) Untersuchungen über die Rolle der *Lecithine* bei der Keimung hat

[1]) Amer. Chem. J. 15, 185—195. — [2]) Vgl. JB. f. 1891, S. 2206.

Maxwell das Verhalten des Phosphors im Hühnerei während des Brütens untersucht; es ergab sich, dafs während der Entwickelung des Embryo zuerst organischer Phosphor in anorganischen übergeht, dann, vom 10. bis 17. Bruttage, überwiegt die umgekehrte Umwandlung; in der letzten Periode steigt wieder der anorganische Phosphor. Die Lecithine werden durch den thierischen Organismus bei der Knochenbildung als eine Quelle des Phosphors herangezogen. Die im thierischen Organismus enthaltenen Lecithine werden höchst wahrscheinlich daselbst synthetisch aufgebaut. *Ld.*

M. Schmoeger. Ueber den Phosphor im Moorboden[1]). — Die Thatsache, dafs man bei der kalten Extraction des Moorbodens mit starken Mineralsäuren wesentlich weniger Phosphorsäure findet, als bei der Analyse des veraschten Moores, hat Verf. veranlafst, der Frage näher zu treten, in welcher Form der nicht direct durch Säuren extrahirbare Phosphor im Moor enthalten ist. Verfasser zieht bei dieser Prüfung lecithinartige Körper und phosphorhaltige Proteïnkörper in Betracht. Lecithin konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Da nun nucleïnartige Körper (phosphorhaltige Proteïnstoffe) bei energischer Behandlung mit heifsem Wasser ihren Phosphor in Form von Phosphorsäure abspalten, so hat Verfasser Moor in Autoclaven bei mäfsigem Ueberdruck (150 bis 160°) behandelt und dann das gedämpfte Moor mit Salzsäure extrahirt. Die Resultate, die er hierbei erhielt, hat er mit denjenigen verglichen, die sich aus dem veraschten Moor ergaben. Es wurde bei diesem Verfahren vollständig oder annähernd so viel Phosphorsäure gefunden wie im veraschten Moor, und meint Verfasser, dafs die Behauptung wohl nicht gewagt ist, wenn er dies durch Abspalten von Phosphorsäure aus im Moor vorhandenen Nucleïnen erklärt. *Tr.*

S. Gabriel. Chemische Untersuchungen über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne[2]). — Lange Zeit ist das Vorhandensein von Fluor in den Knochen bestritten worden, und als es dann später durch namhafte Forscher ganz sicher in den Knochen nachgewiesen wurde, hat man die Menge desselben viel zu hoch bestimmt. Verfasser entwickelt an der Hand der Literatur die früher gebräuchliche Analyse der Thierknochen und widerlegt die fälschlich daraus gezogenen Schlüsse. Bisher wurde der Fluorgehalt der Knochen und Zähne aus dem Deficit bestimmt, welches sich nach der Berechnung aller übrigen Bestand-

[1]) Ber. **26**, 386—394. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 257—303.

theile ergiebt und so ein Fluorgehalt von über 1 Proc. festgestellt. Ein Versuch, die bekannte Aetzreaction, die bei einem solchen Gehalt an Fluor erfolgen müfste, auszuführen, zeigte aber, dafs nur Hauchbilder zum Vorschein kamen. Vergleichende Untersuchungen ergaben, dafs diese Hauchbilder ungefähr einem Fluorgehalt von nur 0,05 Proc. entsprechen würden. Daraus geht nun hervor, dafs beim Gang der Analyse ein anderer Stoff nicht richtig erkannt wurde. Verfasser schrieb diesen Fehler der Gepflogenheit, die Analyse der Knochen aus dem Glührückstande auszuführen, zu, wobei durch den gewaltsamen Procefs neben Fluorwasserstoff auch chemisch gebundenes Wasser verloren gehen kann. Verf. schlug daher einen anderen Weg ein, indem er eine Glycerinkalilauge (30 g Kaliumhydroxyd auf 1000 ccm Glycerin) benutzte, um in der Hitze die organischen Substanzen zu entfernen, wobei allerdings zur Extraction der letzten Spuren von Leim geraume Zeit erforderlich ist. So gelang es, ein weifsliches, bisweilen einen Stich ins Gelbliche zeigendes Pulver zu erhalten, das die gesammten Mineralstoffe enthielt. Die Bestimmung des hygroskopischen Wassers wurde durch Erhitzen bis 130° ausgeführt und trat nach vier Stunden völlige Gewichtsconstanz ein. Bei höherer Temperatur, etwa 350°, ergab sich ein weiterer Gewichtsverlust, der wieder durch Entweichen von Wasser bedingt war. Dieses chemisch gebundene Wasser mufs, da die Kohlensäure in den Knochen als Phosphatcarbonat vorhanden ist, welches sehr leicht Kohlensäure verliert, durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt werden. Gefunden wurden ferner in der Glycerinasche Cl, K, Na. Folgende Tabelle giebt die bei den verschiedenen Analysen ermittelten Werthe an.

	Rinderzähne	Rinderzähne		Menschenknochen	Rinderknochen	Gänseknochen
		Zahnschmelz	Zahnbein			
CaO	50,76	51,98	50,36	51,31	51,28	51,01
MgO	1,52	0,53	1,83	0,77	1,05	1,27
K_2O	0,20	0,20	0,14	0,32	0,18	0,19
Na_2O	1,16	1,10	0,80	1,04	1,09	1,11
H_2O	2,21	1,80	2,90	2,46	2,33	3,05
P_2O_5	38,88	39,70	38,60	36,65	37,46	38,19
CO_2	4,09	3,23	3,97	5,86	5,06	4,11
Cl	0,05	0,21	0,03	0,01	0,04	0,06
Summa:	98,87	98,75	98,63	98,43	98,49	98,99

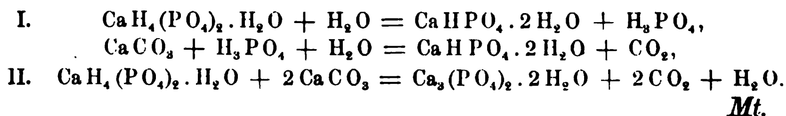
Besonders hervorzuheben ist, dafs, wie ein Vergleich der verschiedenen Resultate ergiebt, sich sowohl Kalk und Magnesia, als auch Phosphorsäure und Kohlensäure in einem bestimmten Verhältnifs ergänzen. Je höher der Gehalt an Kalk bezw. Phosphorsäure, um so niedriger der Gehalt an Magnesia bezw. Kohlensäure. Was den Alkaligehalt anbetrifft, so ist Natron immer bei weitem überwiegend. Chlor findet sich nur in sehr geringer Menge. Charakteristisch ist der höhere Chlorgehalt des Zahnschmelzes. Verfasser bespricht dann die Vertheilung von Basen und Säuren. Er dividirt die ermittelten Procentzahlen durch das Aequivalentgewicht der betreffenden Stoffe und kommt zu dem Schlufs, dafs ungefähr auf 19 Aequivalente Basen 18 Aequivalente Säuren vorhanden sind. Das Verhalten der Glycerinasche gegen eine neutrale Ammoniumcitratlösung, die bekanntlich saures und basisches Calciumphosphat, aber nicht Tricalciumphosphat löst, kann zur Bestätigung dieser Ansicht herangezogen werden. Versuche ergaben, dafs in Ammoniumcitratlösung die gröfsere Hälfte der Glycerinasche löslich ist. Somit scheint das Knochenphosphat ein Gemisch oder eine lose Verbindung eines neutralen und eines basischen Phosphats zu sein. In seinen weiteren Untersuchungen hat Verf. noch die Ursache des bei obigen Analysen gleichmäfsig auftretenden Deficits ergründet. Er löste reinsten isländischen Doppelspath, der genau der Formel $CaCO_3$ entsprach, in wenig überschüssiger Salzsäure, versetzte die verdünnte Lösung mit genügend Natriumphosphat und fällte mit Ammoniak. Das gebildete Tricalciumphosphat wurde analysirt. Auch hier ergab die Summe der gefundenen Stoffe weniger als 99 Proc. Damit war das Räthsel gelöst. Diese Differenz konnte nur durch chemisch gebundenes Wasser, welches in diesem Tricalciumphosphat, ähnlich wie in Kaliumhydroxyd, gebunden sein mufste, erklärt werden. In der That gelang es denn auch durch Glühen des vorher auf dem Gebläse bis zur Constanz erhitzten Calciumphosphats mit reiner, wasserfreier Kieselsäure einen weiteren Gewichtsverlust von 1,09 Proc. herbeizuführen. Dieselbe Operation wurde mit der Glycerinasche vorgenommen, nachdem dieselbe vorher von Krystallwasser und CO_2 befreit war, und ein gleiches Verhalten gefunden. Verfasser entwickelt dann weiterhin die Formel des analysirten Calciumphosphats $[Ca_3(PO_4)_2 + Ca_5HP_3O_{13} + 2H_2O]$ und giebt der Knochenasche die Formel $[Ca_4(PO_4)_2 + Ca_5HP_3O_{13} + H_2O]$, wobei zu berücksichtigen bleibt, dafs in der Knochenasche 2 bis 3 Proc. Kalk durch äquivalente Mengen Magnesia, Kali und Natron, und 3 bis 4 Proc. Phosphorsäure durch Kohlensäure, Chlor und Fluor

vertreten werden. Zum Schlufs seiner Ausführungen macht Verf. noch darauf aufmerksam, dafs einige Zeit zur Weifsgluth erhitzte Knochenasche nach dem Erkalten eine röthliche Färbung zeigt. Vielleicht kann daraus geschlossen werden, dafs Metalle der Cer-Gruppe in geringen Spuren zugegen sind. Weitere Untersuchungen behält sich Verfasser vor. *Mt.*

Joffre [1]) bespricht die Annahme, dafs die Pflanzenwurzeln die freie Phosphorsäure zum Aufschliefsen unlöslicher Phosphate benutzen, abweisend. Er glaubt vielmehr, dafs die Superphosphate nicht so schnell in der Ackerkrume zurückgehen, so dafs sie die Pflanze vorher aufnehmen kann. *v. Lb.*

J. Joffre. Note sur l'emploi des superphosphates [2]). — Versuche, welche angestellt wurden, um zu erfahren, wie die Phosphorsäure des *Superphosphates* von der Pflanze ausgenutzt wird, haben ergeben, dafs die lösliche Phosphorsäure der Superphosphate wahrscheinlich nicht direct von der Pflanze aufgenommen und assimilirt wird. *Ld.*

Julius Stoklasa. Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten. Einflufs der Kalksalze [3]). — Die bedeutende Verbreitung des kohlensauren Kalkes in der Ackererde hat Verfasser zu einem genauen Studium über den Einflufs des Calciumcarbonats auf Monocalciumphosphat bewogen. Er gelangt zu der Thatsache, dafs das erste Zusammentreffen des Monophosphats mit Wasser eine Zersetzung hervorruft, die weiter auf das kohlensaure Calcium unter freier Bildung des Triphosphats übertragen wird. Der Procefs selbst verläuft in folgenden Phasen:



I. $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O + H_2O = CaHPO_4 . 2H_2O + H_3PO_4$,

$CaCO_3 + H_3PO_4 + H_2O = CaHPO_4 . 2H_2O + CO_2$,

II. $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O + 2CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 . 2H_2O + 2CO_2 + H_2O$.

Mt.

Theodor Meyer. Phosphorsaures Kali als Dünger [4]). — Zur Herstellung von phosphorsaurem Kali für Düngezwecke hat Verfasser früher (1886) sog. Kaliumsulfophosphat hergestellt durch Lösen von Kaliumsulfat in einer dünnen Phosphorsäurelösung von 14° B., wie man sie durch Auslaugen von Phosphaten mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Die Lösung wird eingedampft, bis sie den Siedepunkt, 110°, erreicht. Beim Abkühlen unter Rühren entsteht eine trockene, harte, leicht pulverisirbare Salzmasse. In

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 165. — [2]) Daselbst, S. 258—265. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 42, 439—457. — [4]) Chemikerzeit. 17, 1267—1268.

ähnlicher Weise kann auch das Ammoniumsulfophosphat hergestellt werden. Der Firma H. u. E. Albert in Biebrich a. Rh. ist durch Patent Nr. 69491 vom 6. Febr. 1892 das folgende Verfahren zur Herstellung von Kaliphosphat geschützt worden: In einer ca. 10 proc. Phosphorsäurelösung wird eine entsprechende Menge Kaliumsulfat gelöst und dann eine bestimmte Menge „Kreidephosphat" — sog. craye grise, welches in der Gegend von Mons in ungeheuren Ablagerungen vorkommt — langsam zugegeben. Nach etwa einstündiger Einwirkung wird die Phosphatlösung vom Rückstande getrennt und bis zur Breiconsistenz eingeengt. Durch Trocknen in auf 70 bis 80° erhitzten Räumen bekommt man ein trockenes und hartes Salz, das 38 bis 40 Proc. P_2O_5 und 31 bis 33 Proc. K_2O enthält. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



$$K_2SO_4 + 2H_3PO_4 + CaCO_3 = 2KH_2PO_4 + CaSO_4 + CO_2.$$

Verfasser erwähnt zum Schlufs noch ein neues patentirtes Verfahren zur Darstellung des phosphorsauren Kalis aus Phosphorsäure und Chlorkalium. *Bm.*

Hélouis et Rychonnet. Fabrication des phosphates alcalins (en vue de la production industrielle de phosphates de magnésie et d'ammoniaco-magnésiens) et de sulfocarbonates alcalins et alcalinoterreux. Franz. Pat. Nr. 210804 vom 10. Juni 1892 [1]). — Natürliche, unlösliche Phosphate, z. B. Calciumphosphat, Kohlepulver und Natrium- oder Kaliumsulfat, werden in Pulverform zu einer gleichmäfsigen Masse gemischt und in einem Ofen einer hohen Temperatur ausgesetzt. Die entstehenden Alkaliphosphate sollen von den Sulfüren und Alkalisalzen durch Alkohol getrennt werden. Aus den Sulfüren sollen Sulfocarbonate hergestellt werden. *Bm.*

L. Lindet. Phosphatkreide [2]). — Verfasser weist auf die Wichtigkeit hin, welche die künstliche Anreicherung der Phosphatkreide und des phosphathaltigen, thonigen Sandes, der sich wegen seines hohen Gehaltes an kohlensaurem Kalk schlecht zur Superphosphatfabrikation eignet, für die Industrie besitzt. Die Apparate, welche die Entfernung des Thones und des kohlensauren Kalkes durch Zerreiben in Wasser gestatten, werden besprochen; ebenso das Verfahren von Orlieb, nach welchem die Phosphatkreide mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt wird. *Mt.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 51. — [2]) Bull. soc. chim. 9, 1—2.

L. Lindet. Situation de l'industrie des phosphates et des superphosphates [1]). — Verfasser beschreibt die Lage der Phosphat- und Superphosphatindustrie, namentlich die Rohmaterialien, ihre Anreicherung, Trocknung etc. *Bm.*

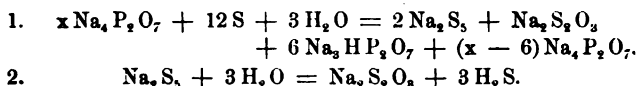
George Watson. Die Flüchtigkeit von Pyrophosphorsäure [2]). — Die Handbücher enthalten die Angabe, dafs Orthophosphorsäure bei 215° in Pyrophosphorsäure und diese bei Rothgluth in Metaphosphorsäure übergeht, welche sich bei dieser Temperatur allmählich verflüchtigt. Angaben über die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure fehlen. Verfasser stellte durch seine Untersuchungen fest, dafs nach mehrstündigem Erwärmen bei 230 bis 235° Orthophosphorsäure noch nicht völlig in Pyrophosphorsäure verwandelt wurde; auch fand bei dieser Temperatur keine Verflüchtigung von Phosphorsäure statt. Erst bei 255 bis 260° wird alle Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure überführt und gleichzeitig verflüchtigt sich bei dieser Temperatur die Phosphorsäure allmählich. Die Metaphosphorsäure wird bei 290 bis 300° gebildet. *Mt.*

Th. Salzer. Ueber das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat [3]). — Verfasser hat die Versuche Girard's, nach denen beim Kochen von wässerigem pyrophosphorsauren Natrium mit Schwefelblumen Orthophosphorsäure und unterschwefligsaures Salz entstehen sollte, wiederholt, um zu sehen, ob sich dabei die damals noch unbekannte Unterphosphorsäure bilde. 5 g Natriumpyrophosphat, in 150 g Wasser gelöst, wurden mit 0,5 bis 10 g Schwefelblumen gekocht; die Flüssigkeit färbt sich nach einigem Kochen dunkelbraun, später wird sie wieder heller und nach acht bis zehn Stunden farblos, wobei 0,5 g Schwefel in Lösung gegangen sind. Es entweicht nicht nur, wie Girard angiebt, Schwefelwasserstoff, sondern aufserdem eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels, da durch die auf Kupferblech geleiteten Dämpfe sich nicht nur Schwefelkupfer bildet, sondern auch Kupfer in Lösung geht. Der gröfste Theil der gebildeten Polythionsäure wird aber durch den Schwefelwasserstoff alsbald wieder zersetzt, so dafs sich Schwefel im Ableitungsrohr und im Destillat ausscheidet. Die anfangs beim Kochen entstehende braune Flüssigkeit enthält Natriumpolysulfid, aber keine Pyrophosphorsäure, da die Flüssigkeit bis zum Farbloswerden stets stark alkalisch reagirt. Die farblos

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 318—328. — [2]) Chem. News **68**, 199—200. — [3]) Arch. Pharm. **231**, 663—667.

gewordene Flüssigkeit enthält nach dem Verhalten gegen Silberlösung unterschweflige Säure, dagegen kein Orthophosphat, wie Girard angiebt. Nach Zersetzung des Thiosulfats entsteht in dem Filtrat durch Silberlösung ein rein weifser Niederschlag und auf Zusatz von Magnesiamixtur wird die Lösung erst beim Kochen getrübt, wodurch die Abwesenheit von Ortho- und Anwesenheit von Pyrophosphorsäure bewiesen ist. Die Menge der gebildeten unterschwefligen Säure, durch Titration mit Jodlösung bestimmt, betrug 0,25 bis 0,30 g. Andere Schwefelverbindungen waren nicht vorhanden. Da die Reactionsflüssigkeit stets alkalisch bleibt, nimmt Verfasser die Bildung von Trinatriumpyrophosphat an und stellt die Umsetzungen durch folgende Gleichungen dar:



1. $x\,Na_4P_2O_7 + 12\,S + 3\,H_2O = 2\,Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 6\,Na_3HP_2O_7 + (x - 6)\,Na_4P_2O_7$.

2. $Na_2S_5 + 3\,H_2O = Na_2S_2O_3 + 3\,H_2S$.

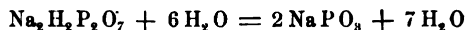
Bei der letzteren Gleichung ist die Bildung von Polythionsäuren vernachlässigt. Thatsächlich wird mehr neutrales Pyrophosphat zurückgewonnen, als obiger Gleichung entspricht, weil durch das Eindampfen ein Theil der unterschwefligen Säure zerlegt wird und das Trinatriumphosphat in neutrales und saures Salz ($Na_2H_2P_2O_7$) zerfällt. Letzteres Salz konnte aus der Mutterlauge nicht rein dargestellt werden, wurde aber aus der sauren Reaction der Mutterlauge erkannt. Ferner bilden sich geringe Mengen Thiophosphorsäure (H_3PSO_3). Der Schwefel entzieht also bei höherer Temperatur dem neutralen pyrophosphorsauren Natrium einen Theil des Alkalis unter gleichzeitiger Verbindung mit den Elementen des Wassers; eine bemerkenswerthe Umwandlung der Pyrophosphorsäure findet dabei nicht statt. *Brom* ist schon in der Kälte, etwas mehr in der Wärme in Natriumpyrophosphatlösung löslich, wobei sich Bromnatrium und unterbromigsaures Natrium bilden. *Jod* reagirt in ähnlicher, aber schwächerer Weise. *Bm.*

Hugo Lüdert. Ueber hexametaphosphorsaure Salze[1]). — Graham fand zuerst, dafs das Anhydrid der Phosphorsäure im Stande sei, sich mit einem, zwei oder drei Molekülen Wasser zu verbinden, und dem entsprechend drei Reihen von Salzen zu bilden, die als Ortho-, Pyro- und Metaphosphate bekannt sind. Fleitmann und Henneberg stellten dieser Graham'schen Reihe eine zweite gegenüber, indem sie von der Annahme einer mehratomigen Phosphorsäure ausgingen und in der sie als Ausgangspunkt für

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 15—41.

alle Säuren eine gleiche Menge Basis annahmen, $6H_2O + 2P_2O_6$, $3P_2O_5$, $4P_2O_5$ etc. Die Metaphosphorsäure nun besitzt, trotzdem dieselbe einbasisch ist, die merkwürdige Eigenschaft, eine grofse Anzahl Salze zu bilden, welche alle dieselbe Zusammensetzung haben, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aber grundverschieden sind. Der Grund hierfür ist wohl in dem Vorgange der Polymerisation zu suchen. Fleitmann ordnete die verschiedenen Metaphosphorsäuren in eine Reihe, indem er von der Einheit ausging und die erste Modification als eine Verbindung von $1P_2O_5 + 1H_2O = H_2P_2O_6$ oder $2HPO_3$ annahm. Die zweite Modification als eine Verbindung von $2H_2O + 2P_2O_5 = H_4P_4O_{12}$ oder $2H_2P_2O_6$, oder Dimetaphosphorsäure u. s. w. Die Existenz der mono-, di-, tri-, tetrametaphosphorsauren Salze ist durch die Arbeiten von Fleitmann, Madrell, Henneberg, Graham, Glatzel u. A. nachgewiesen worden. Am wenigsten untersucht, obwohl am längsten unter dem Namen Graham'sches Salz bekannt, sind die Verbindungen der hexametaphosphorsauren Salze. Verfasser beschreibt die Darstellung des Ausgangsmaterials, des hexametaphosphorsauren Natriums, welches er durch Schmelzen von Phosphorsalz oder noch besser von saurem pyrophosphorsauren Natrium:



$$Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O = 2NaPO_3 + 7H_2O$$

feststellte. Er fand, im Einklange mit den Arbeiten Fleitmann's, eine Bildung von Doppelsalzen, in denen das Verhältnifs der Basen 1 : 5 betrug, und fafste aus diesem Grunde die diesen Salzen angehörende Säure als ein Sechsfaches der Monometaphosphorsäure auf und nannte sie Hexametaphosphorsäure. Als Belege für diese Annahme führt er an, dafs die erste Modification keine Doppelsalze zu bilden im Stande sei, die zweite, dritte und vierte Modification durch ihre Krystallisationsfähigkeit und Entstehungsweise von der Hexametaphosphorsäure verschieden sei. Die meisten hexametaphosphorsauren Salze bilden eine dickflüssige, ölige Masse, die beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure zu einem spröden, glasartigen Körper erstarrt. Andere Salze fallen dagegen flockig aus und bilden voluminöse Niederschläge. Beide bilden, bei 100 bis 150° getrocknet, Pulver, die sich nach dem Trocknen noch feucht anfühlen und sich zu kleinen Klumpen zusammenballen. Beide Arten von Salzen gehen beim Schmelzen in amorphe, durchsichtige, theils gefärbte, theils ungefärbte Gläser über. — *Hexametaphosphorsaures Silberoxyd.* Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine Lösung des aus Phosphorsalz erhaltenen hexameta-

phosphorsauren Natriums langsam unter Umrühren in eine Lösung von Silbernitrat, die etwa das Vierfache der berechneten Menge $AgNO_3$ enthielt, eingegossen. Es entstand sofort ein flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren zusammenballte und zu Boden setzte. Derselbe wurde schnell filtrirt und nach einmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser auf Porcellan getrocknet. Derselbe trocknet bald zu einem weifsen, amorphen Pulver, das bei 60° weiter getrocknet wurde; bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelbbraunen Glase. Wird dasselbe schnell getrocknet, so verliert es seine weifse Farbe und geht in ein bräunliches Pulver über. Das Salz ist in trockenem Zustande in verdünnten Säuren ziemlich leicht, in kaltem Wasser dagegen fast unlöslich. In frisch gefälltem Zustande ist es auch in Wasser ziemlich leicht löslich und es bildet sich somit in verdünnten Lösungen kein Niederschlag. Zur Analyse wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt. Die Phosphorsäure wurde wie bei allen späteren Analysen anderer Salze durch Eindampfen mit H_2SO_4 in Orthophosphorsäure übergeführt, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Bei den ersten Analysen erhielt Verfasser etwas zu hohe Werthe für die Base und zu geringe für die Säure. Er wandte deshalb reineres, aus saurem phosphorsauren Natrium hergestelltes Ausgangsmaterial an und entfernte etwa noch vorhandenes Silbernitrat durch längeres Auswaschen. Die Resultate sind, für das wasserfreie Salz, $Ag_6P_6O_{18}$, berechnet, folgende:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
P_2O_5	38,17 Proc.	36,03	36,77	37,25 Proc.
Ag_2O	61,83 „	63,97	63,23	62,75 „

Den noch zu hohen Gehalt an Base erklärt er durch noch vorhandenes Silbernitrat, das beim Auswaschen nicht ganz entfernt werden kann. Durch warmes Wasser wird das Salz zersetzt. In allen ist aber das Verhältnifs von Base zu Säure 1 : 1. — *Hexametaphosphorsaures Bleioxyd.* Das Blei wurde hier als Sulfat und die Phosphorsäure wie früher bestimmt. Die ersten Versuche ergaben, dafs beim Gebrauch von unreinem Ausgangsmaterial die erhaltenen Producte sich mehr den tetraphosphorsauren Salzen näherten, die beim Kochen mit Wasser in pyrophosphorsaure Salze übergingen. Bei Benutzung von reinem Natriumhexametaphosphat erhielt er ein amorphes weifses Pulver, das in Wasser fast unlöslich, in Säuren löslich ist und beim Schmelzen ein farbloses Glas bildet. Wird die Säure durch Fällen des Bleies mit H_2S

in Freiheit gesetzt, so coagulirt die Lösung Eiweifs, ein Zeichen für das Vorhandensein von Metaphosphorsäure. Die Resultate der Analysen waren, für wasserfreies Salz, $Pb_3P_6O_{18}$, berechnet, folgende:

	berechnet:	gefunden:	
P_2O_5	39,01 Proc.	35,20	36,71 Proc.
PbO	60,99 „	64,80	63,29 „

Der zu hohe Gehalt an PbO liegt wiederum darin, dafs das Bleinitrat aus dem flockigen Niederschlag nicht ganz zu entfernen ist. Das Molekularverhältnifs ist wieder annähernd 1:1. — *Hexametaphosphorsaures Kupferoxyd.* Die Darstellung dieses Salzes gelang aus einer Lösung von reinem Natriumhexametaphosphat und einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid. Das Salz ist im geringsten Ueberschufs von Natriumsalz oder freier Säure, ebenso in Wasser leicht löslich, so dafs es schwer darzustellen ist. Es entsteht in Form einer dicken milchigen Trübung von hellgrüner Farbe. Aus dieser setzt sich bei einigem Stehen ein dicker, öliger Bodensatz ab, der schnell von der Flüssigkeit getrennt werden mufs, da er sich sonst wieder auflöst. Beim Trocknen auf einer Platte verblieb eine klebrige, blaue Masse, die nach einiger Zeit zu einem blauen, durchsichtigen Glase erstarrt. Das Analysenresultat ergab wieder das Verhältnifs von Base zu Säure wie annähernd 1 : 1 und die freie Säure brachte Eiweifs zum Gerinnen. — *Hexametaphosphorsaures Baryumoxyd.* Dasselbe zeigte grofse Aehnlichkeit mit dem Bleisalze. Zum Unterschiede von letzterem ist dieses Salz erst durch starkes Erhitzen im Platintiegel zu einem farblosen Glase schmelzbar. Die Formel verlangt 51,86 Proc. BaO und 48,14 Proc. P_2O_5. Gefunden wurde im Mittel 51,96 Proc. BaO und 48,04 Proc. P_2O_5. — *Hexametaphosphorsaures Calciumoxyd.* Das Calciumsalz scheidet sich in öliger Form ab. Bei Einwirkung von Calciumchlorid auf hexametaphosphorsaures Natrium entsteht ein dicker, milchiger Niederschlag, der sich bald als zähe, gallertartige Masse zu Boden setzt. Dieselbe ist in Wasser wenig löslich, in Säuren dagegen leicht. Getrocknet bildet sie einen schmutzig grauweifsen Körper, der pulverisirt rein weifs ist. Dieselbe schmilzt, stärker erhitzt, zu einer weifsen, durchsichtigen Masse. Durch die Analyse wurde es als hexametaphosphorsaures Calcium erkannt. — *Hexametaphosphorsaures Strontiumoxyd.* Dasselbe bildet sich als flockiger Niederschlag, der getrocknet ein weifses Pulver darstellt, in Wasser fast unlöslich ist und beim stärkeren Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase schmilzt. Durch die Analyse wurde es als hexametaphos-

phorsaures Strontiumoxyd nachgewiesen. — *Hexametaphosphorsaures Manganoxyd.* Dasselbe entsteht als weifsröthliche Trübung, die sich als zähe Masse, wie das Calciumsalz, absetzt, jedoch in Wasser etwas leichter löslich ist wie dieses. Es trocknet an der Luft ziemlich schnell zu einem hell rosafarbenen Glase. Beim Trocknen bildet es ein röthliches Pulver, das sich bei 100° noch klebrig anfühlt und zusammenballt, so lange es warm ist; in der Kälte wird es hart und spröde, ist dann in Wasser fast gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Das Mangan wurde als Schwefelmangan gefällt, in Mangansulfat übergeführt und als solches bestimmt. — *Hexametaphosphorsaures Eisenoxydul.* Dasselbe ist nur schwierig aus concentrirten Lösungen von Eisenchlorür und hexametaphosphorsaurem Natrium darzustellen, indem ersteres tropfenweise in letzteres eingegossen wird. Dasselbe ist eine ölige, rothbraune Masse, die an der Luft langsam zu einem braunen Glase erstarrt, im Ofen zu einer braunen Masse eintrocknet und ein schwarzes Pulver bildet. Im Uebrigen verhielt es sich wie das Mangan- und Quecksilbersalz. Das Eisen wurde titrimetrisch bestimmt. Die Verhältnifszahl bewies das Vorliegen eines Hexametaphosphates. Die Darstellung des hexametaphosphorsauren Eisenoxyds gelang nicht, da gleich pyrophosphorsaures Eisenoxyd sich bildete. — *Hexametaphosphorsaures Nickeloxyd.* Dasselbe hat viele Aehnlichkeit mit dem Eisen- und Kupfersalz, ist sehr leicht löslich und in Folge dessen nur in minimalen Mengen erhältlich, weswegen es auch nicht näher untersucht wurde. — *Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul.* Dasselbe fällt schon aus verdünnten Lösungen als dicker, weifser, flockiger Niederschlag aus, der getrocknet ein schweres, graues Pulver bildet, das in Wasser unlöslich und in Säuren schwer löslich ist. Das Quecksilber wurde bei der Analyse als Schwefelverbindung abgeschieden. Es ergab sich wieder aus den Verhältnifszahlen, dafs hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul vorlag. — *Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxyd.* Dasselbe fiel als flockiger Niederschlag aus, setzte sich als ölige Masse ab und erstarrte an der Luft zu einem farblosen Glase. Frisch gefällt ist es in Wasser leicht löslich, getrocknet dagegen nicht mehr. Die Analyse erwies es als hexametaphosphorsaures Salz. *Bm.*

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt. Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat [1]). D. R.-P. Nr. 66976. — Das aus Kaliumcarbonat, Chlorkalium oder auf andere Weise

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 369.

dargestellte unlösliche Kaliummetaphosphat bringt man bei Glühhitze zum Schmelzen und läſst die Schmelze derartig rasch erstarren, daſs ein Uebergang in den krystallinischen Zustand vermieden wird. Es empfiehlt sich, vor oder während des Schmelzens, etwas Potasche, Soda oder Chlorkalium zuzusetzen, so daſs nach dem Schmelzen ein Gemisch von löslichen Kaliumsalzen der Meta- und Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Dieses Gemisch wird dadurch in die entsprechenden Orthophosphate übergeführt, daſs man seine concentrirte wässerige Lösung mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Aus dem Gemisch erhält man Monokaliumorthophosphat, wenn man es mit so viel Phosphorsäure in wässeriger Lösung erhitzt, daſs auf 1 Mol. Kali 1 Mol. Phosphorsäure vorhanden ist. *Bm.*

Alfred Helff. Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor und Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente[1]. — Es sind von Phosphor und Schwefel Verbindungen beschrieben worden, die durch Zusammenschmelzen beider Elemente bei niedriger und bei hoher Temperatur dargestellt wurden. Da die Formeln und die Existenz dieser Verbindungen nicht sicher ermittelt sind, hat der Verfasser eine Neuuntersuchung dieser Stoffe vorgenommen. Es wurde zunächst versucht, Verbindungen beider Elemente aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff darzustellen oder die Existenz dieser Verbindungen in den Lösungen aus der Siedepunktserhöhung des Schwefelkohlenstoffs zu erschlieſsen. Vorversuche ergaben, daſs reiner Schwefel in Schwefelkohlenstoff eine der Formel S_3, reiner Phosphor eine der Formel P_4 entsprechende Siedepunktserhöhung bewirkt. Trägt man beide Elemente zusammen in Schwefelkohlenstoff ein, so bildet sich niemals eine Verbindung. Die Siedepunktserhöhung ist immer nahezu eine solche, wie sie sich unter der Annahme berechnen läſst, daſs die beiden Elemente unverbunden neben einander im Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Die angewandten Mengen Phosphor und Schwefel variirten im Verhältniſs $P_4:S$ bis $P_2:S_5$. Auch die nach Berzelius durch Zusammenschmelzen der Elemente bei möglichst niedriger Temperatur im Verhältniſs $P_4:S$ und $P_4:S_2$ dargestellten Substanzen sind keine Verbindungen, sondern Lösungen von Schwefel in Phosphor; ihre Schmelzpunkte liegen tiefer als die Schmelzpunkte der Bestandtheile. Wirkliche Verbindungen von Phosphor mit Schwefel lassen sich dagegen durch Erhitzen der Bestandtheile auf höhere Tem-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 196—222.

peratur darstellen. Um Explosionen zu vermeiden, wurde in allen Fällen rother Phosphor angewandt, und die Erhitzung wurde im Kohlensäurestrom vorgenommen. Aus vier Atomen Phosphor und drei Atomen Schwefel entsteht beim Erhitzen nur eine Verbindung, das *Tetraphosphortrisulfid*, P_4S_3. Dasselbe liefs sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren oder durch Destillation bei vermindertem Druck reinigen. Es entstehen schwach gelblich gefärbte Krystalle, die bei 165 bis 166° schmelzen. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff geben die der Formel P_4S_3 entsprechende Siedepunktserhöhung. Auch durch die Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre nach dem Verfahren von Lunge und Neuberg wurde diese Formel bestätigt. Dieselbe Verbindung P_4S_3 entsteht in kleiner Menge, wenn man Phosphor und Schwefel im Verhältnifs $P_2:S_3$ zusammen erhitzt. Als Hauptproduct bildet sich aber hierbei das *Tetraphosphorheptasulfid*, P_4S_7. Die Verbindungen liefsen sich durch fractionirte Destillation von einander trennen. Das Tetraphosphorheptasulfid bildet einen gelben, krystallinischen Kuchen und ist in Schwefelkohlenstoff und anderen Flüssigkeiten fast unlöslich, soweit es nicht durch sie zersetzt wird. Die Formel P_4S_7 wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte bei vermindertem Druck, sowie durch die Analyse bewiesen. Beim Erhitzen einer Mischung aus drei Atomen Phosphor und sechs Atomen Schwefel entstand nur eine Verbindung, das *Triphosphorhexasulfid*, P_3S_6, eine gelbe, strahlige, krystallinische Masse, die durch Destillation gereinigt wurde. Sie schmilzt bei 296 bis 298° und ist in allen Flüssigkeiten wenig löslich. Die Dampfdichte und die Analyse bestätigen die Formel. Das *Diphosphorpentasulfid*, P_2S_5, wurde unter Anwendung eines Ueberschusses von rothem Phosphor dargestellt. Es bildet hellgelbe, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 274 bis 276°, deren Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel entsprach. Die Schmelzpunkte von Lösungen von Schwefel im geschmolzenen Phosphor wurden bei verschiedenen Concentrationen bestimmt. Der Schmelzpunkt des reinen Phosphors ist 44,2°, der des reinen Schwefels 115,0°. Als molekulare Schmelzpunktserniedrigung des Phosphors ergiebt sich nach der Formel von van't Hoff aus der latenten Schmelzwärme 5,24 der Werth 384,03. Es wurden Lösungen mit 0,33 bis 20,51 Gew.-Proc. Schwefel in Phosphor untersucht. Die aus der Schmelzpunktserniedrigung berechneten Molekulargewichte variirten zwischen 234,6 und 252,1, wobei im Allgemeinen die concentrirteren Lösungen die höheren Zahlen gaben. Der Formel S_8 entspricht die Zahl 256. Die Maximal-

erniedrigung des Schmelzpunktes des Phosphors durch überschüssigen Schwefel beträgt 36,20°. *Bdl.*

Emanuel Glatzel. Ueber normale Sulfophosphate[1]). — Durch trockene Einwirkung des Phosphorpentasulfides auf Metallsulfide oder -chloride, wobei das Phosphorpentasulfid stets in der doppelten Menge des stöchiometrischen Verhältnisses angewendet wurde und die Ingredienzien absolut trocken sein mufsten, wurden normale Sulfophosphate erhalten. Es wurde ein bis zwei Stunden im Sandbade, dann eine halbe Stunde auf Drahtnetz, dann über einem Dreibrenner über freier Flamme erhitzt, bis kein $PSCl_3$ bezw. Pentasulfid mehr entweicht. Nicht erhalten wurden das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Es wurden dargestellt die folgenden Verbindungen: $Mn_3P_2S_8$, $Zn_3P_2S_8$, $Fe_3P_2S_8$, $Ni_3P_2S_8$, $Cd_3P_2S_8$, $Pb_3P_2S_8$, Tl_3PS_4, $Sn_3P_2S_8$, $BiPS_4$, Cu_3PS_4, Ag_3PS_4, $Hg_3P_2S_8$, $SbPS_4$, $AsPS_4$. Alle Sulfophosphate sind in Wasser unlöslich. Am leichtesten bilden sich die Sulfophosphate der negativsten Metalle. Das Cuprisulfophosphat, das Stannisulfophosphat und das Merkurosulfophosphat konnten nicht dargestellt werden. *v. Lb.*

H. N. Stokes. On Amidophosphoric Acid[2]). — Durch Substituirung der Hydroxyle der Orthophosphorsäure entstehen die drei Amidokörper $PO.(NH_2)(OH)_2$, $PO(NH_2)_2(OH)$ und $PO(NH_2)_3$, von denen sich weiter die Körper $PO(NH)NH_2$ und $PO.N$ ableiten. Specielle Untersuchungen über diese Amidokörper liegen nicht vor und auch die Richtigkeit der ihnen zugeschriebenen Formeln ist nicht sicher festgestellt. Insbesondere ist auch die Amidophosphorsäure $PO(NH_2)(OH)_2$ bisher noch nicht erhalten worden, sondern der von Schiff[3]) dargestellte Körper entspricht der Analyse zufolge der Formel $PO.(NH)(OH)$. Irrthümlicher Weise hat jedoch die erstere Formel in den Handbüchern Aufnahme gefunden. Verfasser suchte die Schwierigkeiten, die sich der Darstellung der Amidoderivate der Phosphorsäure entgegenstellen, dadurch zu beseitigen, dafs er nicht das Phosphorpentachlorid oder -oxychlorid, sondern Phosphorsäureester der Einwirkung von Ammoniak aussetzte. Er stellte die Amidophosphorsäure dar, indem er Monochlorphosphorsäurediphenylester, $POCl(O.C_6H_5)_2$, in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Ammoniak in schön krystallisirenden Amidophosphorsäurediphenylester, $PO(NH_2)(O.C_6H_5)_2$, verwandelte, den Ester mit Ammoniak oder Baryt

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 186—226. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 198—200. — [3]) Ann. Chem. 103, 168.

verseifte, die Säure an Blei band und durch Schwefelwasserstoff frei machte. Die durch Alkohol ausgefällte Amidophosphorsäure stellte eine wohl charakterisirte Verbindung dar, welche mikroskopisch kleine Krystalle bildete. Sie liefert zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale. Von diesen zeichnet sich das saure Natriumsalz durch Schwerlöslichkeit und das neutrale Magnesiumsalz durch die mit dem Magnesiumammoniumphosphat übereinstimmende Krystallform aus. Die Amidophosphorsäure zerfällt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung fast augenblicklich in Ammoniak und Orthophosphorsäure; in der Kälte zersetzt sie sich langsamer, ziemlich schnell dagegen bei Säurezusatz. Beim trockenen Erhitzen auf 100° verwandelt sie sich ohne Gewichtsverlust in ein Ammonsalz, welches mit Silbernitrat eine weifse Fällung giebt und wahrscheinlich Ammoniummetaphosphat darstellt: $PO\begin{cases}NH_2\\OH\\OH\end{cases}$ $= PO_3 . NH_4$. Die sauren Salze gehen beim Erhitzen unter Ammoniakabspaltung in Metaphosphate über. Die krystallwasserhaltigen neutralen Salze liefern zunächst Ammoniumsalze, darauf Pyrophosphate. Das wasserfreie Silbersalz spaltet dagegen bei 180° die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak ab, wobei es in eine bei Rothgluth beständige Verbindung übergeht, der wahrscheinlich die Formel $NH<\begin{matrix}PO(OAg)_2\\PO(OAg)_2\end{matrix}$ zukommt und die demnach als Pyrimidophosphat aufzufassen wäre. *Bm.*

Arsen, Antimon, Wismuth.

J. W. Retgers. Die Sublimationsproducte des Arsens[1]). — Erhitzt man ein Stück gediegenes Arsen in einem oben offenen Glasröhrchen, so sublimirt das Arsen, ohne auch nur im Geringsten vorher zu schmelzen. Das anfangs gewöhnlich matt und grauschwarz bis bronzefarbig aussehende Arsen bekommt schon nach kurzem Erhitzen seine eigene silberweifse, metallglänzende Oberfläche, ohne dafs sich die ursprünglichen Krystallflächen ändern, und dieses einfache Erwärmen und Erkaltenlassen im evacuirten Röhrchen ist die bequemste Art der Reinigung des Metalles. Nach weiterem Erhitzen bilden sich kleine dreieckige Vertiefungen auf den Krystallflächen (Aetzfiguren). Beim Erhitzen des Arsens in der Röhre bildet sich zuerst ein weifser Dampf von arseniger

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 403—439.

Säure (As_2O_3), der sich leicht als mehliger, weifser Beschlag von mikroskopisch kleinen, scharfen Octaëdern an der Röhrenwand condensirt, später folgt der Arsenbeschlag, der immer aus drei sehr scharf getrennten Ringen besteht, von denen der am weitesten von der erhitzten Probe und der arsenigen Säure am nächsten befindliche, der eigentliche Arsenspiegel, sammetschwarz und vollkommen undurchsichtig ist; darauf folgt nach dem erhitzten Metallstück zu ein brauner, durchsichtiger Beschlag, der angeblich aus dem braunen Arsensuboxyd (As_2O) besteht, und auf diesen Ring folgt ein silberweifser, metallglänzender, krystallinischer Beschlag von hexagonalem Arsen. Die mikroskopische Untersuchung, für die das Arsen aus einem Tiegel sublimirt wurde und die Sublimationsproducte auf Objectgläsern aufgefangen wurden, ergab, dafs der braune Beschlag auch in den feinsten Stellen, an denen er mit gelbbrauner Farbe durchsichtig ist, nirgends eine Spur von Krystallbildung zeigt und optisch vollkommen isotrop ist. Er ist daher als amorph zu bezeichnen. Retgers bespricht dann ausführlich die bisherigen Ansichten über die beiden Arsenmodificationen, welche immer bei den Sublimaten entstehen, die schwarze und die weifse metallglänzende, sowie die von Breithaupt in dem später Arsenolamprit genannten Mineral entdeckte metallglänzende Arsenmodification, die durch ihre Weichheit, ihre starke monotome Spaltbarkeit, sowie ihr Fortglimmen nach der Entzündung einer Flamme ausgezeichnet ist, und endlich die Angaben über die gelbe oder gelbbraune Modification Bettendorf's. Dann folgen die eigenen Beobachtungen des Verfassers. Das silberweifse Arsen besteht aus ziemlich grofsen, complicirten Zwillingen der Combination zweier Rhomboëder (R und $^2/_3 R$) und der Basis. Einfache Krystalle kommen kaum vor. Das schwarze Arsen des Arsenspiegels stellt bei starker Vergröfserung kleine, isolirte Pünktchen dar, die nach ihrem Verhalten beim Drehen des Objecttisches (plötzliches Aufleuchten) von Retgers bestimmt als nicht amorph, sondern als krystallinisch, vermuthlich regulär, angesprochen werden. Versuche, das schwarze Arsen in gröfseren Kryställchen zu erhalten, mifslangen. Verfasser konnte den von Hittorf beim schwarzen Arsen beschriebenen muscheligen Bruch nicht bestätigt finden, sondern der Bruch zeigte bei starker Vergröfserung dasselbe schwach schimmernde Aussehen, wie die Innenseite des gewöhnlichen Arsenspiegels. Die krystallinische Structur ist beim schwarzen Arsenspiegel noch deutlicher, als beim schwarzen Quecksilbersulfidspiegel, von dem man sicher weifs, dafs er

krystallin (regulär) ist. Retgers schlägt vor, die jetzt gebräuchlichen Ausdrücke: amorphes Arsen und krystallinisches Arsen, zu vermeiden und von regulärem und hexagonalem oder doch nur von schwarzem und silberweifsem Arsen zu sprechen. Wenn man Arsen in einem Wasserstoffstrome sublimirt, so entsteht zwar auch ein braunes Sublimat, welches aber nicht wie das Suboxyd zwischen dem schwarzen und silberweifsen, sondern immer an der äufsersten Grenze liegt. Es liegt die Vermuthung nahe, dafs diese braune Schicht, welche sich unter dem Mikroskop identisch erweist mit den braunen Flecken, welche bei der Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffs (z. B. im Marsh'schen Apparat) durch Hitze auf Porcellan entstehen, nicht, wie bis jetzt angenommen wurde, aus Arsen, sondern aus festem Arsenwasserstoff besteht. Verfasser kam zu diesem Schlufs durch die weitere Beobachtung, dafs das braune, flüchtige Sublimat nicht entsteht, wenn man Arsen im Kohlensäurestrome sublimirt. Die Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffs würde demnach ausgedrückt werden können durch die Gleichung: $AsH_3 = AsH + H_2$. Die schwarzen, vollkommen undurchsichtigen, meist centralen Stellen der braunen Flecken auf Porcellan sind vermuthlich aus dem durch die Hitze der Wasserstoffflamme zersetzten Arsenwasserstoff entstandenes Arsen. Die Existenz einer besonderen gelben Arsenmodification, wie sie von Bettendorf beschrieben ist, glaubt Verfasser auf Grund seiner Versuche bestreiten zu können; wahrscheinlich ist das gelbe Arsen und der gelbe Arsendampf nichts anderes gewesen, als der braune bis gelbbraune Arsenwasserstoff (AsH). Interessant ist der graue „Arsennebel", d. h. äufserst fein vertheiltes Arsen in der schwarzen Modification, der sich theilweise als schwarzer Arsenspiegel, theilweise als zarter Rufs absetzt, theilweise aber auch, als grauer Nebel mitgeführt, aus der Spitze der Röhre ausströmt und lange, graue Nebelstreifen in der Luft bildet. Der Arsennebel entsteht sowohl in Wasserstoff, wie Kohlensäure und in Luft. Verfasser prüfte das Verhalten des braunen Arsenwasserstoffs (Flecken auf Porcellan) und die Sublimate in der Röhre (braunes Suboxyd, schwarzes Arsen und silberweifses Arsen) gegen Lösungsmittel und fand, dafs warmes Jodmethylen nach einiger Zeit, heifses, kochendes Xylol und concentrirte Kalilauge leichter die braunen Arsenwasserstoffflecken auf Porcellan lösen, dagegen nicht das schwarze Arsen, sogar nicht einmal in feinster Vertheilung als Arsenrufs. Ein Lösungsmittel für das Arsen giebt es bis jetzt überhaupt nicht; es löst sich auch nicht, entgegen den Angaben der Lehrbücher, in fettem Oel

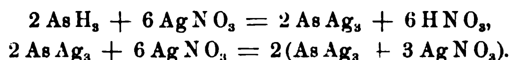
(Olivenöl). Auch in der Reduction von ammoniakalischer Silberlösung zeigten sich makroskopisch deutliche Unterschiede, die jedoch mikroskopisch wegen der Undurchsichtigkeit sowohl des Arsen-, wie des Silberspiegels sich nicht verfolgen liefsen. Die Arsenwasserstoffflecken reduciren die Silberlösung viel schneller als der schwarze Arsenspiegel. Wenn es auch nach den vorstehenden Ergebnissen wahrscheinlich gemacht ist, dafs die braunen Flecken auf Porcellan oder in der Röhre nicht eine Arsenmodification, sondern Arsenwasserstoff sind, so weist Verfasser doch noch auf die Möglichkeit hin, dafs sie zu der Geuther'schen Arsenmodification, dem sog. „braunen, amorphen Arsen", gehören können, das angeblich durch starke Reductionsmittel aus Lösungen von arseniger Säure in braunen Flocken abgeschieden wird. *Bm.*

Dioscoride Vitali. Einwirkung von Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff auf Silbernitrat[1]. — Die Gleichung von Lassaigne:



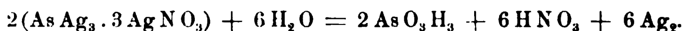
$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 6\,H_2O = 12\,HNO_3 + 6\,Ag_2 + 2\,AsO_3H_3,$$

stellt nur den Endzustand der Reaction dar, weil zunächst beim Einleiten von Arsenwasserstoff kein schwarzer Niederschlag entsteht, sondern ein gelber, $AsAg_3 + 3\,AgNO_3$, nach den Gleichungen:



$$2\,AsH_3 + 6\,AgNO_3 = 2\,AsAg_3 + 6\,HNO_3,$$
$$2\,AsAg_3 + 6\,AgNO_3 = 2(AsAg_3 + 3\,AgNO_3).$$

Die Verbindung zerfällt dann nach der Gleichung:



$$2(AsAg_3 . 3\,AgNO_3) + 6\,H_2O = 2\,AsO_3H_3 + 6\,HNO_3 + 6\,Ag_2.$$

Dagegen wendet Marchlewsky ein, dafs Silber in ganz verdünnter Salpetersäure löslich sei. Die Ansicht Russell's, dafs der neben dem Arsenwasserstoff entstehende Wasserstoff mit an der Reaction betheiligt sein könnte, wird durch das Experiment mit reinem Wasserstoff widerlegt. Durch Titriren der entstandenen Salpetersäure wird auch der Einwand Marchlewsky's entkräftet. Auch die Bestimmungen des abgeschiedenen Silbers und der arsenigen Säure stimmten mit der verbesserten Gleichung Lassaigne's. Der bei der Einwirkung von Antimonwasserstoff zunächst auftretende gelbe Körper, welcher sich dann schwärzt, veranlafst den Verf., für den Vorgang die obigen analogen Gleichungen aufzustellen, um so mehr, als sich die antimonige Säure aus dem Silbernieder-

[1] Chem. Centr. [4] 64, I, 466—467; nach l'Orosi 15, 397—411.

schlage mit Salzsäure oder Weinsäure ohne Wasserstoffentwickelung lösen läſst. *v. Lb.*

D. Vitali. Berichtigung zu der Arbeit über die Einwirkung von Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff [1]. — Verfasser bemerkt, daſs das Verhältniſs des abgeschiedenen Silbers zur entstandenen Salpetersäure für die Lassaigne'sche, wie für seine Gleichung dasselbe ist, so daſs die Bestimmung von Silber und Salpetersäure nur dann einen Beweis für die eine oder die andere Gleichung liefern würde, wenn man mit bestimmten Mengen Arsenwasserstoff u. s. w. arbeiten könnte. Trotzdem hält der Verfasser den Reactionsverlauf nach seiner Gleichung für wahrscheinlicher. *v. Lb.*

A. Stavenhagen. Ueber die Verbindungen von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd [2]. — Bei der Reparatur eines Kiesofens auf der „Hermania" in Schönebeck a. d. Elbe wurden in den Fugen des Mauerwerkes ziemlich groſse, durchsichtige Krystalle (scheinbar rhombische Prismen) gefunden, die sich nach der Analyse als eine Verbindung von der Formel $As_2O_3(SO_3)_3$ oder $As_2(SO_4)_3$ erwiesen. Gleiche, jedoch durch den Kiesstaub verunreinigte Krystalle fanden sich in der Flugstaubkammer und in den Canälen zwischen Kiesofen und Glover. Die Krystalle wurden an der Luft schnell undurchsichtig und hohl und unter Abscheidung von Schwefelsäure blieben schlieſslich aus As_2O_3 bestehende Pseudomorphosen zurück. Ueber ähnliche Vorkommen ist schon von anderer Seite berichtet worden. Da die Zusammensetzung der Verbindung der des Antimonsulfates analog ist, schlägt Verfasser vor, sie Arsensulfat zu nennen. Es wurde versucht, die Verbindung künstlich darzustellen durch Lösen von arseniger Säure in warmer concentrirter Schwefelsäure, Eindampfen bis zur Syrupconsistenz und weiteres Erhitzen, bis sich keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwickelten. Die beim Erkalten erhaltene glasartige Masse hatte die Zusammensetzung $As_2O_3SO_3$ oder $(AsO)_2SO_4$. *Bm.*

W. Bräutigam. Zusammensetzung des Niederschlages aus dem Liquor calii arsenicosi [3]. — Der in der Solutio Fowleri entstehende Niederschlag besteht wesentlich aus Kieselsäure. Die Ursache des Niederschlages ist der Ueberschuſs der Lösung an kohlensaurem Kali, von dessen Gröſse, neben der Zusammensetzung des Glases, in welchem die Lösung aufbewahrt wird, die Menge des Niederschlages abhängig ist. *Bm.*

---

[1]) Chem. Centr. [4] **64**, I, 634—635; nach l'Orosi **16**, 10. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 283—284. — [3]) Pharm. Centr.-H. **33**, 741.

D. Vitali. Umwandlung der arsenigen Säure im Organismus[1]). — Arsenige Säure wird im Organismus zum gröfsten Theil in Arsensäure umgewandelt, die zum Theil im Harne in Form von arsensauren Salzen ausgeschieden wird. Mit den Proteïnstoffen verbindet sich weder arsenige noch Arsensäure. Arsensäure bildet im Organismus den Lecithinen entsprechende Verbindungen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs Phosphorsäure der Lecithine durch die Arsensäure ersetzt wird. Auch bei den Vergiftungen wird Phosphorsäure der Knochen durch Arsensäure vertreten. *Wr.*

H. L. Wheeler. Die Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Rubidium und einige Verbindungen des Arsentrioxyds mit den Halogeniden von Cäsium, Rubidium und Kalium[2]). — Verfasser hat die Doppelhalogenide nach dem Typus $3\,CsCl.2\,AsCl_3$ dargestellt, desgl. Oxyhalogenide nach $CsCl\,As_2O_3$. Die Reihe von Rüdorff[3]) vom Typus 1 : 2 konnte nicht erhalten werden. Bei dem Versuch, ein Kaliumdoppelhalogenid darzustellen, wurde nur das Oxyhalogenid $KCl\,As_2O_3$ erhalten. Die Darstellung geschah immer in stark saurer Lösung. Die Mengenverhältnisse können beliebige sein. Die Oxyhalogenide bildeten sich aus den Doppelhalogeniden durch Behandeln mit Wasser oder verdünnten Säuren, wie umgekehrt aus ersteren durch starke Säuren letztere entstehen. — *Doppelhalogenide, Cäsium- und Rubidium-Arsenochloride*: $3\,CsCl\,.\,2\,AsCl_3$ und $3\,RbCl\,.\,2\,AsCl_3$. Dieselben wurden in salzsaurer Lösung dargestellt. Lichtgelbe Krystalle aus stark salzsaurer Arsentrichloridlösung resp. Salpetersäure umkrystallisirt. Das entsprechende Kaliumsalz wurde nicht erhalten. In 100 Theilen Salzsäure von 1,2 spec. Gew. sind 0,429 Theile Cäsiumsalz und 2,935 Theile Rubidiumsalz löslich. Die analogen *Bromide* sind ebenfalls gelb. Man arbeitet mit überschüssigem Alkalibromid in 40 proc. Bromwasserstoffsäure. Die *Jodide* sind tiefroth bis schwarz. — *Oxyhalogenide*, $CsCl\,.\,As_2O_3$ und $RbCl\,.\,As_2O_3$. Die Verbindungen sind weifs und entstehen beim Behandeln der Doppelhalogenide mit Wasser resp. verdünnten Säuren. Die Jodide waren gelb. Alle Körper krystallisiren hexagonal. Bezüglich der Krystallform sei übrigens auf die eingehende krystallographische Beschreibung des Originals hingewiesen. *Ldt.*

Siemens u. Halske. Elektrolytische Gewinnung von Antimon und Arsen[4]). — Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin,

---

[1]) L'Orosi 16, 73. Ref.: Chem. Centr. 64, II, 96—97. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 451—464. — [3]) Ber. 19, 2668; 21, 3053. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 291—292.

dafs die in der Natur vorkommenden oder künstlich erhaltenen Sulfide von Antimon und Arsen in Alkalisulfid-Doppelsalze übergeführt und dann elektrolysirt werden. Nach der Fällung kann der Elektrolyt sogleich wieder zur Auslaugung neuer Erze gebraucht werden. Das Verfahren soll ebenfalls für andere Metalle brauchbar sein, die lösliche Doppelsulfide zu bilden im Stande sind. *Bs.*

C. A. Hering[1]) beschrieb die Gewinnung des Antimons auf nassem Wege, indem er eine Uebersicht über alle früher gemachten Vorschläge der Antimongewinnung auf letztere Art gab. *Cr.*

R. Köpp berichtete über Antimongewinnung[2]). D. R.-P. Nr. 66547. — Antimontrisulfid wird durch Eisenoxydsalze zersetzt, indem unter Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul und Abscheidung von Schwefel Antimonoxyd in Lösung geht: $6\,Fe\,Cl_3 + Sb_2\,S_3 = 6\,Fe\,Cl_2 + 2\,Sb\,Cl_3 + 3\,S$. Die Reaction verläuft quantitativ und aufserordentlich rasch, wenn man etwas Salzsäure oder besser ein Halogensalz, z. B. Chlornatrium, zusetzt. Die so erhaltene Antimonlösung führt man den durch ein Diaphragma von den Anoden getrennten Kathoden eines elektrolytischen Bades zu, den Anoden dagegen die antimonfreie Eisenchlorürlösung der Kathode. Das Antimon wird an der negativen Elektrode ausgefällt und das Eisenchlorür an der positiven Elektrode oxydirt und zu Eisenchlorid regenerirt. — Der Elektrolyt wird auf etwa 50° erwärmt und bewegt. Will man das Antimon fest (nicht schwammig) auf der Kathode niederschlagen, so wendet man eine Stromdichte von 40 Amp. auf 1 qm an. *Cr.*

Duyk. Neue Darstellungsmethode des metantimonsauren Kaliums[3]). — Das Verfahren beruht auf der Entschwefelung der Sulfantimoniate durch Kupferoxyd. 100 g schwarzes Antimonsulfid, 150 g Kaliumcarbonat, 100 g gelöschter Kalk und 20 g Schwefel werden in 12 Liter Wasser eingerührt und unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach acht Tagen wird filtrirt, das Filtrat (eine Lösung von Kaliumsulfantimoniat) mit 120 g Kupferoxyd versetzt und gekocht, wodurch sich Kaliummetantimoniat bildet, das sich in der heifs filtrirten Flüssigkeit findet. Dieselbe wird mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure behandelt; das sich hierdurch ausscheidende metantimonsaure Kalium wird sorgfältig ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. *Bm.*

---

1) Dingl. pol. J. **286**, 287—288. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 118. — 3) Ref.: Chem. Centr. [4] **64**, II, 254; Ref.: Bull. de la soc. roy. de pharm. de Bruxelles **37**, 109.

C. A. Mitchell. Schnelle Methode zur Darstellung von schwarzem Antimontrisulfid[1]). — Etwa 5 g Antimonoxyd werden in ca. 30 ccm Salzsäure (2 Theile Säure und 1 Theil Wasser) gelöst, durch die Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung durchgeleitet, und die Lösung mit dem darin suspendirten orangefarbenen Sulfid unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure zum Kochen erhitzt. Innerhalb kurzer Zeit löst sich der orangefarbene Niederschlag auf und fällt in Form des schwarzen Sulfids dann wieder aus. *Wt.*

Th. Wilm. Fünffach-Schwefelantimon[2]). — Die ungünstigen Resultate, die man häufig mit dem Antimonpentasulfid beim Vulcanisiren des Kautschuks erhält, führt der Verfasser auf die verschiedene Zusammensetzung des Mussivgoldes zurück, das häufig mehr oder weniger Antimontrisulfid und Schwefel beigemischt enthält. Wie der Verfasser an selbst hergestellten und auch an käuflichen Proben von Antimonpentasulfid zeigt, ist die Prüfung mit Schwefelkohlenstoff zur Entscheidung der Frage nach der Zusammensetzung noch nicht genügend, da der Schwefelkohlenstoff je nach den Herstellungsweisen des Antimonpentasulfids verschieden einwirkt: wahrscheinlich hat man es in verschiedenen Präparaten mit Schwefelatomen von verschiedenem Charakter und verschiedener Bindungsweise zu thun. Einige vom Verfasser untersuchte Präparate enthielten weniger Schwefel, als der Formel Sb_2S_5 entspricht; als eine der Ursachen betrachtet der Verfasser die Unbeständigkeit des Schwefelantimons bei einer Temperatur von 100 bis 110°, bei welcher es sich zum Theil selbst verflüchtigt, zum Theil in flüchtiges Antimonoxyd übergeht. Das Trisulfid des Antimons ist unter diesen Bedingungen beständig. Die Bunsen'sche Antimonbestimmungsmethode betrachtet der Verfasser auf Grund seiner Versuche als unrichtig. *Br.*

L. Ouvrard. Untersuchungen über die Chlorosulfide des Arsens und Antimons[3]). — Läfst man trockenen Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf Arsenchlorid einwirken, so entsteht ein dem Schwefelarsen ähnlicher, gelber Niederschlag, während Salzsäure entweicht. Fährt man mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs fort, bis die Salzsäureentwickelung aufhört, und wäscht man das erhaltene gelbe Product zur Entfernung etwa noch vorhandenen Arsenchlorids mit trockenem Schwefelkohlenstoff aus, so stellt dasselbe ein Gemisch eines körnigen

---

[1]) Chem. News 67, 291. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 371—388; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 510. — [3]) Compt. rend. 116, 1516—1518.

krystallinen Pulvers und einer amorphen Masse dar, die beide aus Arsenchlorosulfid, $As_4S_5Cl_2$ oder $As_2S_3 . As_2S_2Cl_2$ bestehen. Durch kochendes Wasser wird dasselbe leicht in Arsenchlorid und amorphes Schwefelarsen verwandelt. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in Ammoniak und Alkalicarbonaten. Es schmilzt gegen 120° und verflüchtigt sich beim Abschlufs von Luft gegen 300°, wobei es sich in Arsenchlorid und -sulfid zersetzt. Ist der bei der Darstellung verwendete Schwefelwasserstoff nicht trocken, so bildet sich nur Sulfid, ist die Temperatur zu hoch, so bilden sich wahrscheinlich Zwischenproducte, die Verfasser nicht isoliren konnte. Ein Arsenchlorosulfid erhält man auch, wenn man 1 Thl. Schwefelarsen mit 10 Thln. Chlorid im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150° erhitzt. Die Flüssigkeit wird klar und setzt beim Erkalten einen gelben Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nach der Entfernung des Arsenchloridüberschusses und dem Waschen mit trockenem Schwefelkohlenstoff der Formel AsSCl entspricht und der dieselben Eigenschaften besitzt, wie die oben angegebene Verbindung. Erwärmt man 1 Thl. Schwefelarsen mit 5 Thln. Chlorid 24 Stunden in derselben Weise wie vorher, so erhält man das erste Chlorsulfid $As_4S_5Cl_2$ in sehr kleinen, gelben, durchsichtigen Krystallen. Bei der Analyse wurde das Chlor nach Carius bestimmt, wobei zur Vermeidung von Chlorverlusten die Substanz in einer kleinen Glaskugel abgewogen wurde, die nach dem Schliefsen der Röhre zertrümmert wurde. Im Filtrat von Chlorsilber wurde der Schwefel als Baryumsulfat und im Filtrat von diesem nach Abscheidung des Baryums und Silbers das Arsen durch Magnesialösung bestimmt. Vom *Antimon* sind schon drei Chlorsulfide von Cloez[1]) und R. Schneider[2]) dargestellt. Durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff auf eben bis zum Schmelzen erwärmtes Antimontrichlorid erhält man, wenn man den Versuch vor der vollständigen Zersetzung des Chlorids unterbricht, rothbraune Krystalle des Chlorosulfids, SbSCl, welche man leicht durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff vom überschüssigen Chlorid befreit. Die durchscheinenden Krystalle wirken auf das polarisirte Licht, sind leicht schmelzbar und angreifbar durch Säuren. Leitet man so lange Schwefelwasserstoff in das Antimontrichlorid, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man das dem ersten Arsenchlorosulfid entsprechende Antimonchlorosulfid $Sb_4S_5Cl_2$ oder $Sb_2S_3 . Sb_2S_2Cl_2$ in kleinen, kaum durchscheinenden Prismen. Bei höherer Tem-

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **30**, 274. — [2]) Poggend. Ann. **108**, 407.

peratur werden die Chlorosulfide vollständig zersetzt und man erhält nur Antimontrisulfid. *Bm.*

L. Ouvrard. Sur les iodosulfures d'arsenic et d'antimoine [1]). — R. Schneider [2]) stellte bereits zwei Jodosulfide des *Arsens*, $As_2S_2J_2$ und $As_2S_3J_4$, dar durch Einwirkung von Jod auf Realgar und Auripigment. Verfasser suchte dieselben nach seiner zur Darstellung der Chlorsulfide angewandten Methode zu erhalten (vgl. vorstehende Arbeit). In der Kälte reagirt trockener Schwefelwasserstoff nicht auf Arsenjodid. Beim Erhitzen auf 200° dagegen verflüchtigt sich allmählich ein Theil des Jodids und wird durch den Gasstrom entfernt, während das Uebrige in krystallisirtes Jodosulfid, $As_4S_5J_2$ oder $As_2S_3 . A_2S_2J_2$, verwandelt wird. Ein anderes Jodosulfid, As_2SJ_4, erhält man beim Schmelzen eines Ueberschusses von Arsenjodid mit Schwefelarsen bei Abschlufs von Luft. Beim Abkühlen erhält man eine vollständig in Schwefelkohlenstoff lösliche Masse, aus deren Lösung sich die kleinen Krystallnadeln des Jodosulfids, As_2SJ_4, abscheiden. Wendet man dagegen einen Ueberschufs von Schwefelarsen an, so erhält man das von Schneider beschriebene Jodosulfid, $As_2S_2J_2$. Von den Jodosulfiden des *Antimons* sind bereits dargestellt die Verbindungen $Sb_2S_3J_3$ und $Sb_2S_2J_2$ durch Einwirkung von Jod auf Schwefelantimon. Durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von gleichen Theilen derselben erhielt Verfasser das Jodosulfid, $Sb_2S_2J_2$. Beim Erwärmen eines Gemisches von zwei Theilen Jod und einem Theile Antimonsulfid in einem Theile einer zugeschmolzenen, luftleeren Röhre entstand im anderen Theile derselben ein Sublimat von dem Jodosulfid $Sb_2S_2J_6$ neben Jod und Antimonjodid, während an der erhitzten Stelle eine Schmelze von Schwefelantimon zurückblieb, über der an den Wänden sich lange Krystallnadeln vom Jodosulfid $Sb_2S_2J_2$ befanden. Das Jodosulfid $Sb_2S_2J_6$ ist löslich in trockenem Schwefelkohlenstoff, aus dem es bei Abschlufs von Luft krystallisirt; an feuchter Luft zersetzt es sich leicht in Antimonjodid und Schwefel. Dieselbe Verbindung wurde bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Chlorosulfid $Sb_2S_2Cl_6$ erhalten. Durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff bei ca. 150° auf Antimonjodid erhält man das obige Jodosulfid $Sb_2S_2J_2$. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. *Bm.*

Edward Matthey. Further researches in connection with the metallurgy of bismuth [3]). — Viel einfacher als nach einer

[1]) Compt. rend. **117**, 107—109. — [2]) J. pr. Chem. [2] **23**, 486. — [3]) Chem. News **67**, 63—64.

früheren Methode des Verfassers ist es diesem gelungen, das Wismuth vom Arsen durch blofses Schmelzen und Erhitzen auf 513° zu reinigen. Bei 395° beginnt das Arsen als As_2O_3 zu entweichen und ist bei 513° völlig entfernt. Das Antimon kann man ebenfalls durch Schmelzen entfernen. Bei 350° scheidet sich Sb_2O_3 als ölige Schicht auf dem Wismuth ab, man erhitzt dann noch auf 458° und läfst erstarren. Sb_2O_3 wird dann als glasige Schicht abgehoben. *v. Lb.*

Knöertzer[1]) bespricht in einer Abhandlung über die Raffinirung des rohen Wismuths die von E. Matthey veröffentlichten Untersuchungen über die Metallurgie des genannten Metalles. *Cr*

Kohlenstoff.

Henri Moissan. Sur la préparation du carbone sous une forte pression[2]). — Verfasser studirte die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenstoffs in einer grofsen Zahl von Metallen, wobei er neue Varietäten des Graphits erhalten hat. Wenn man Eisen bei einer Temperatur zwischen 1100 und 3000° mit Kohlenstoff sättigt, so erhält man beim Abkühlen je nach der angewendeten Temperatur verschiedene Resultate. Nach dem Erhitzen auf 1100 bis 1200° erhält man beim Abkühlen ein Gemisch von amorphem Kohlenstoff und Graphit, während man nach dem Erhitzen auf 3000° beim Abkühlen nur Graphit in sehr stark glänzenden Krystallen erhält. Zwischen 1100 und 3000° verhält sich das geschmolzene Gufseisen wie eine Lösung, die um so mehr Kohlenstoff löst, je höher die Temperatur ist. Beim Abkühlen von 1700 auf 1100°, den Punkt, bei welchem das stark erhitzte Gufseisen fest wird, scheiden sich reichliche Mengen von Graphit ab. Wendet man einen starken Druck an, so ändern sich die Krystallisationsbedingungen vollkommen. Zur Erzeugung des Druckes benutzte Verfasser die Volumvermehrung, die das Gufseisen erfährt, wenn es aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergeht. Bei den ersten Versuchen wurde das geschmolzene, auf 2000 bis 3000° erhitzte Eisen durch plötzliches Eintauchen in Wasser abgekühlt. Bei den späteren Versuchen dagegen wurde das geschmolzene Gufseisen mit einem Mantel von weichem Eisen umgeben und dabei folgendermafsen verfahren: Gereinigte Zuckerkohle (mit der Verfasser bessere Resultate als mit Holzkohle erhielt) wurde in einem Cylinder aus weichem Eisen, der mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 465. — [2]) Compt. rend. 116, 218—224.

einer Schraube verschlossen war, stark comprimirt. Man schmilzt alsdann 150 bis 200 g weiches Eisen im elektrischen Ofen und führt den die Kohle enthaltenden Cylinder rasch in die geschmolzene Masse ein. Der Tiegel wird sogleich aus dem Ofen genommen und in Wasser getaucht. Man erreicht so die rasche Bildung einer Schicht von festem Eisen. Wenn diese Kruste Dunkelrothgluth erlangt hat, zieht man das Ganze aus dem Wasser und läfst es an der Luft erkalten. Die Metallmasse wird alsdann so lange mit siedender Salzsäure behandelt, bis die Flüssigkeit keine Eisenreaction mehr giebt. Es bleiben dann drei Arten von Kohle zurück: 1. Graphit in geringer Menge, wenn die Abkühlung sehr plötzlich war; 2. ein Kohlenstoff von kastanienbrauner Farbe in sehr dünnen, gedrehten Streifen, die einem sehr starken Druck unterworfen gewesen zu sein scheinen, und 3. eine geringe Menge eines ziemlich dichten Kohlenstoffs, der öfters mit Königswasser und dann abwechselnd mit kochender Schwefelsäure und Flufssäure behandelt und darauf durch Abschäumen mit kochender Schwefelsäure, die kalt ein specifisches Gewicht von 1,8 hatte, von den leichteren Kohlenstoffarten getrennt wurde. Da der Rückstand unter dem Mikroskope sich noch nicht als einheitlich erwies, wurde er sechs- oder achtmal mit Kaliumchlorat und rauchender, möglichst wasserfreier Salpetersäure und dann nochmals mit kochender Flufssäure und kochender Schwefelsäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Durch Bromoform wurden darauf einige sehr kleine Bruchstückchen, die schwerer als Bromoform waren, abgeschieden, die Rubin ritzten und beim Erhitzen im Sauerstoffstrome auf 1000° verschwanden. Diese Bruchstückchen sind theils schwarz, theils durchsichtig. Die ersteren haben eine narbige Oberfläche und eine grauschwarze Farbe, ähnlich der gewisser Carbonados; ihre Dichte liegt zwischen 3 und 3,5. Einige, von tieferer schwarzer Farbe, zeigen krumme Kanten. Die durchsichtigen Bruchstückchen scheinen in dünne Stückchen zerbrochen zu sein, sie haben Fettglanz, absorbiren das Licht und besitzen eine Anzahl paralleler Streifen und zuweilen dreieckige Eindrücke. Meistens sind sie von einer Schicht schwarzen Kohlenstoffs umgeben, die erst durch das öftere Behandeln mit Kaliumchlorat entfernt wird. Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome hinterlassen dieselben eine geringe Menge Asche, die noch die Form der Kryställchen zeigt und eine schwach ockergelbe Farbe hat, gerade so, wie sie Verfasser bei der Asche mancher Proben von Diamantbord und unreinem Diamant fand. Die Ausbeute war nur eine sehr geringe und bei

manchen Proben wurde, wahrscheinlich weil der Druck nicht grofs genug war, oder weil die ganze Kohlenstoffmenge sich zu schnell in dem Metall verbreitete, gar kein Diamant erhalten. Dieselben Resultate kann man, wenngleich schwieriger, auch erhalten, wenn man das mit Zuckerkohle gesättigte, auf 2000° erhitzte Eisen hinreichend schnell im Leuchtgasstrome erkalten läfst. Die so erhaltenen kleinen Krystalle sind zwar weniger zahlreich, aber sie gleichen noch mehr den kleinen durchsichtigen Diamantbruchstückchen, die Verfasser in der blauen Erde vom Cap fand. Ebenso wie das Eisen besitzt auch das Silber die Eigenschaft, beim Uebergang vom geschmolzenen in den festen Zustand sein Volumen zu vergröfsern. Bei Schmelztemperatur löst das Silber nur Spuren von Kohlenstoff. Wenn man dagegen das Silber im elektrischen Ofen bis zum vollen Sieden bringt, so löst es in Berührung mit Zuckerkohlenstaub eine gewisse Menge Kohlenstoff. Beim plötzlichen Abkühlen in Wasser entsteht ein Regulus, welcher eine Partie flüssigen Silbers einschliefst, die beim Erkalten einem starken Druck ausgesetzt wird. Die Masse wurde zuerst mit kochender Salpetersäure und dann weiter, wie oben beim Eisen angegeben ist, behandelt. Die Ausbeute an Carbonado ist etwas gröfser. Dieselben sind körnig oder haben das Aussehen punktirter Platten oder sind Massen von muscheligem Bruch; sie sind wenig glänzend. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 2,5 und 3,5. Diamant entstand bei den Versuchen mit Silber nicht. *Bm.*

C. Friedel. Sur la reproduction du diamant[1]). Seitdem man die Gegenwart von Diamant in dem Meteoreisen von Cañon Diablo festgestellt hat, ist versucht worden, unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei jenem Vorkommen gegeben waren, Diamanten künstlich herzustellen. Die Elemente, welche in jenem Vorkommen die Diamanten begleiten, sind Eisen, Schwefel, Nickel und Phosphor, von denen jedenfalls die beiden ersteren bei der Bildung die Hauptrolle gespielt haben, zumal da der Kohlenstoff in jenem Meteoreisen in Knötchen von Troïlit localisirt ist. Die Erscheinung, dafs gewisse Diamanten aus Brasilien ihre Farbe verändern, führte Verfasser auf den Gedanken, dafs sich dieselben bei relativ niedrigen Temperaturen gebildet haben müssen. Er liefs zunächst Schwefelkohlenstoff unter Druck auf Eisen einwirken, indem er den Schwefelkohlenstoff in die Oeffnung eines Blockes aus weichem Stahl einschlofs, die durch eine sorgfältig gearbeitete

[1]) Compt. rend. 116, 224—225.

Schraube geschlossen werden konnte, und das Ganze in einem Falle auf Kirschrothgluth, in einem anderen auf Dunkelrothgluth erhitzte und dann den Block in der Mitte durchsägte. In beiden Fällen war der Schwefelkohlenstoff unter Abscheidung amorphen Kohlenstoffs zersetzt, während der Schwefel tief in den Stahl eingedrungen war. Bei zwei anderen Versuchen liefs Verfasser Schwefel auf kohlenstoffreiche Stahlspäne (mit ca. 4 Proc. Kohlenstoff) in einem geschlossenen Gefäfse, bei einem Versuche bei der Siedetemperatur des Schwefels, beim anderen bei etwas höherer Temperatur (gegen 500°) längere Zeit einwirken. Nach dem Auflösen des Schwefeleisens und dem Behandeln der Kohle mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat blieb eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers zurück, mit dem Korund geritzt werden konnte. Berthelot theilt mit, dafs er versucht hat, künstlichen Diamant herzustellen durch Auflösen von Kohlenstoff in Phosphoreisen, das er durch Reduction von Eisenphosphat mit Rufs herstellte. Er erhielt nach dem Behandeln mit Säuren und Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali einen Kohlenstoff, bei dem er jedoch nicht bestimmt feststellen konnte, ob er auf Korund einwirkte oder nicht. *Bm.*

Henri Moissan. Étude de la météorite de Cañon Diablo[1]. — Ein Bruchstückchen des Meteoriten von Arizona, welches Verfasser untersuchte, war an einer Stelle so hart, dafs es Stahl ritzte. Nach dem Behandeln des Stückes mit kochender Salzsäure wurde ein Rückstand erhalten, welcher bestand aus: 1. einem sehr leichten und feinen staubförmigen Kohlenstoff; 2. einem Kohlenstoff in sehr dünnen, bandartigen, zerschnitten erscheinenden Fragmenten, unter dem Mikroskop von kastanienbrauner Farbe, wie man ihn in plötzlich abgekühlten Gufseisenstücken findet; 3. einem dichten Kohlenstoff in der Form rundlicher Stückchen, gemischt mit kleinen Stückchen von Phosphoreisen und Nickel mit braunrothem Reflex. Das nach der Behandlung mit kochender Schwefelsäure und mit Fluorwasserstoffsäure zurückbleibende Gemisch sank in Jodmethylen unter. Nachdem dieser Rückstand mit Kaliumchlorat behandelt war, blieben schliefslich zwei gelbliche, fettglänzende Stückchen mit rauher Oberfläche zurück. Beide sanken in Jodmethylen unter und ritzten Rubin. Beim Verbrennen in Sauerstoff hinterliefs das eine Stückchen eine ockerfarbige, eisenhaltige Asche, welche noch die Form des Stückchens zeigte. Der gröfsere „Diamant“ mafs 0,7 und 0,3 mm, besafs eine gelbe Farbe, hatte

[1]) Compt. rend. **116**, 288—290; Bull. soc. chim. [3] **9**, 967—969.

eine rauhe Oberfläche und war undurchsichtig. In einer Probe wurde neben dem dichten Kohlenstoff und einem Gemisch von Phosphiden und Sulfiden des Eisens und Nickels eine krystallinische, dendritenförmige graue Substanz angetroffen, die Flufssäure und Königswasser widerstand. In der Masse wurden auch einige schwarze Diamanten mit chagrinirter oder glänzender Oberfläche angetroffen, die eine Dichte von nahezu 3 besafsen und bei 1000° in Sauerstoff verbrannten. Der Meteorit von Cañon Diablo ist auffallend wenig homogen. Verfasser fand unter Anderem in zwei Proben aus demselben Bruchstücke, welche nur 1 cm von einander entfernt waren:

	Eisen	Nickel	Kieselsäure	Unlösliches	Phosphor
Probe 1:	91,12	3,07	0,050	1,47	0.20
Probe 2:	95,06	5,07	—	0,06	—

Es enthalten also die Bruchstücke des Meteoriten von Cañon Diablo durchsichtigen Diamant, schwarzen Diamant oder Carbonado und einen kastanienbraunen Kohlenstoff von geringer Dichte. In gewissen Proben wurde auch Graphit angetroffen. *Bm.*

C. Friedel. Sur le fer météorique de Cañon Diablo[1]). — Verfasser fand zwar nicht, wie Moissan, hellen Diamant in gröfseren Körnern in den Bruchstückchen vom Meteoriten von Arizona, konnte aber unter dem Mikroskop in dem Carbonadopulver eine gewisse Zahl durchsichtiger Körnchen erkennen, die nichts anderes als Diamant sein könnten. Verfasser kann die Angaben von Moissan bezüglich der geringen Homogenität der Masse des Meteoriten nur bestätigen. Ferner fand Verfasser aufser Schreibersit und Troilit in dem Meteoreisen ein Eisensubsulfid, dessen Zusammensetzung der Formel Fe_3S entspricht. Um den Troilit herum scheint, wie Verfasser bereits früher angedeutet hat, das Gemisch von gewöhnlichem Kohlenstoff, Graphit und Diamant besonders sich angehäuft zu haben. *Bm.*

Henri Moissan. Recherches sur le fer d'Ovifak[2]). — In Proben des von Nordenskiöld entdeckten Eisens von Ovifak fanden sich keine Diamanten, wohl aber Saphir, amorphe Kohle und Graphit. *v. Lb.*

Derselbe. Sur la présence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap[3]). — Am Cap der guten Hoffnung finden sich bekanntlich die Diamanten in einer Serpentinbreccie, welche letztere 80 verschiedene Mine-

[1]) Compt. rend. **116**, 290—291. — [2]) Daselbst, S. 1269. — [3]) Daselbst, S. 292—295; auch Bull. soc. chim. [3] **9**, 963.

ralien und neben den gröfseren zahlreiche mikroskopisch kleine Diamanten enthält. Nach der Behandlung einer gröfseren Menge dieses Serpentingesteines mit Schwefelsäure, Königswasser, Flufssäure und Kaliumchlorat-Salpetersäure blieb nur ein geringer Rückstand. Vor dem Behandeln mit Kaliumchlorat befanden sich in demselben schöne glänzende, hexagonale oder lamellenartige Kryställchen von Graphit, die beim Behandeln mit Kaliumchlorat ein grünliches, ins Gelbe übergehendes Oxyd lieferten. Ferner konnte ein Graphit isolirt werden, der durch Schwefelsäure bei 200° zersetzt wurde. In demjenigen Theile des Rückstandes, der in Jodmethylen untersank, also ein specifisches Gewicht von über 3,4 hatte, wurden unter dem Mikroskope erkannt: 1. eine umbrabraune Substanz in unregelmäfsigen Massen, die beim Verbrennen bei 1000° eine stark eisenhaltige Asche liefert; 2. Carbonado oder schwarzer Diamant in rundlichen, rauhen Körnern; 3. mikroskopisch kleine, durchsichtige Diamanten, zum Theil in ausgebildeten Octaëdern; 4. kleine durchscheinende Krystalle, welche nicht in Sauerstoff verbrennen, langgestreckte Prismen darstellen und im violetten Licht nicht fluoresciren. Sie enthalten Kieselsäure und können ebenso wie die braune Substanz (1.) durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Behandeln mit Flufssäure und Schwefelsäure zerstört werden. *Bm.*

Henri Moissan. Analyse des cendres du diamant[1]). — Zu den Analysen diente namentlich die Asche von Diamantbord. Vor dem Verbrennen im Sauerstoffstrome wurde die Substanz mit Flufssäure und kochendem Königswasser behandelt, darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. In der Asche wurde das Eisen mit Rhodankalium, die Kieselsäure durch die Phosphorsalzperle (dies ist die schärfste Reaction), Titan durch die Reaction von Levy (Morphin in schwefelsaurer Lösung), Calcium und Magnesium unter dem Mikroskop als Calciumoxalat bezw. Ammoniummagnesiumphosphat nachgewiesen. In drei Proben von Diamantbord vom Cap fand sich vorwiegend Eisen, daneben etwas Kieselsäure, Spuren von Kalk und Magnesia. Die Asche eines Carbonado aus Brasilien enthielt vorwiegend Eisen und Spuren Calcium, kein Titan und zweifelhafte Spuren Magnesium. Die Asche eines Carbonado aus Brasilien bestand aus 53,3 Proc. Eisenoxyd, 33,1 Proc. Kieselsäure, 13,2 Proc. Kalk und Spuren Magnesia. Ein grüner Diamantbord von Brasilien war eisenfrei; zwei andere Proben Diamantbord aus Brasilien und vom Cap taillé enthielten dagegen Eisen und deut-

[1]) Compt. rend. **116**, 458—460; auch Bull. soc. chim. [3] **9**, 957—960.

liche Mengen Kieselsäure. Alle Diamantaschen, bis auf die eine aus Brasilien, bestanden vorwiegend aus Eisen, neben etwas Silicium und geringen Mengen Calcium. *Bm.*

Henri Moissan. Sur quelques propriétés nouvelles du diamant[1]). — Verfasser bestimmte mit dem Thermoelement von Le Chatelier die Verbrennungstemperatur des Diamanten in reinem Sauerstoff. Der Beginn der Verbrennung wurde durch das Eintreten einer Trübung in den mit Barytwasser angefüllten Vorlagen erkannt. Bei langsamer Temperatursteigerung beginnt die Verbrennung anfangs ohne sichtbare Lichtentwickelung. Steigert man die Temperatur dann noch 40 bis 50° über diesen Punkt, so verbrennt der Diamant mit sehr deutlicher Flamme. Ein ockerfarbiger Carbonado verbrannte mit Flamme bei 690°, ein schwarzer Carbonado mit rauher Oberfläche zwischen 710 bis 720°, ein durchscheinender brasilianischer Diamant zwischen 760 und 770°; ein gut krystallisirter, durchsichtiger, brasilianischer Diamant begann ohne Leuchten gleichfalls zwischen 760 und 770°, ein geschliffener Capdiamant in derselben Weise bei 780 bis 790°, ein brasilianischer Diamandbord begann ohne Leuchten bei 790° und mit Flamme bei 840° zu verbrennen. Ein sehr hartes Stück Diamantbord begann ohne Flamme erst bei 800° und mit Leuchten erst bei 875° zu verbrennen. Im Wasserstoffstrome auf 1200° erhitzt, verändern Capdiamanten ihr Gewicht nicht, dagegen werden sie häufig, wenn sie gelblich gefärbt waren, farblos, oder, wenn sie durchsichtig waren, trüb. Trockenes Chlor- und Fluorwasserstoffgas wirken zwischen 1100 und 1200° nicht auf Diamant ein. Schwefeldampf wirkt erst bei 1000° auf Diamant ein. Bei schwarzem Diamant dagegen beginnt die Schwefelkohlenstoffbildung schon bei 900°. Natriumdampf ist bei 600° ohne Einwirkung. Eisen verbindet sich bei seinem Schmelzpunkte energisch mit Diamant und liefert eine Schmelze, welche beim Erkalten Graphit abscheidet. Geschmolzenes Platin verbindet sich gleichfalls schnell mit Diamant. Kaliumbisulfat und Alkalisulfate greifen beim Schmelzen den Diamant nicht an. Ebenso wird Calciumsulfat bei 1000° nicht reducirt. Die Einwirkung oxydirender Substanzen ist schon sorgfältig studirt worden. Berthelot hat die Trennung der verschiedenen Kohlenstoffarten mit Kaliumchlorat und Salpetersäure beschrieben; Ditte dagegen hat gezeigt, dafs wasserfreie Jodwasserstoffsäure bei 260° alle Kohlenstoffarten aufser Diamant angreift. Diamant wird weder von

[1]) Compt. rend. **116**, 460—463; auch Bull. soc. chim. [3] **9**, 960—963.

geschmolzenem Kaliumchlorat noch Kaliumnitrat angegriffen, während Carbonado, wie Damour gezeigt hat, unter diesen Verhältnissen angegriffen wird. Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Alkalicarbonat. Wenn man auf Diamant geschmolzenes Kalium- oder Natriumcarbonat bei hoher Temperatur einwirken läfst, so verschwindet der Diamant schnell unter Kohlenoxydbildung. Diese Reaction veranlafste den Verfasser, zu untersuchen, ob der Diamant nicht einen geringen Wasserstoffgehalt hat, den man bei dieser Reaction leicht beim Entweichen würde charakterisiren können. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch ergab die Abwesenheit von Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Verbrennungstemperatur des Diamants schwankt also je nach der Härte desselben zwischen 760 bis 875°. *Bm.*

Gustave Rosseau. Sur les condensations cycliques du carbone[1]). — Bei seinen Untersuchungen über die Manganite entdeckte Verfasser die von ihm als cyklische Transformationen bezeichnete Erscheinung, die ein und dasselbe Radical bei hinreichend grofsen Temperaturintervallen erleiden kann. Beim Erhitzen der Manganate von Baryum und Strontium entstand zuerst bei gegen 800° das Manganit, $MnO_2 . RO$, dann zwischen 1000 und 1200° das Manganit, $2 MnO_2 . RO$, und endlich bei nahezu Weifsrothgluth wieder das erste Manganit, $MnO_2 . RO$. Aehnliche Verbindungen entstanden beim Erhitzen von Natriummanganat. In ähnlicher Weise versuchte Verfasser durch Erhitzen von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen Rothgluth und 3000° die verschiedenen isomeren Formen des Kohlenstoffs darzustellen. In der That konnte er durch Erhitzen von Acetylen zwischen 2000 und 3000° einen Cyklus von Graphit-Diamant-Graphit darstellen. In der Aushöhlung eines Kalkblockes wurde Calciumcarbid in einem elektrischen Ofen stark erhitzt und durch den von Zeit zu Zeit erfolgenden Hinzutritt eines Tropfens Wasser erfolgte eine fortgesetzte Acetylenentwickelung. Auf diese Weise war das Calciumcarbid in $1^1/_2$ Stunden vollkommen zersetzt. Aus dem so erhaltenen Rückstande konnte Verfasser einige Körner von *schwarzem Diamant* isolieren, die in Methylenjodid untersanken, ferner etwas mehr von einem Kohlenstoff von geringerer Dichte, jedoch specifisch schwerer als Bromoform, und endlich fand sich an den weniger stark erhitzten Stellen des Ofens eine erhebliche Menge Graphit und zwar in einer dem natürlich vorkommenden „Reifsblei“ ähnlichen Varietät. Bei einem etwas abgeänderten Ver-

[1]) Compt. rend. **117**, 164—167.

suche wurden 20 mg von künstlichem Diamant in braunschwarzen, kleinen, abgerundeten Massen erhalten. Die Oberfläche derselben ist oft besetzt von weifsen, glänzenden Punkten, von denen einige eine dreieckige Form haben und die wahrscheinlich aus krystallisirtem Diamant bestehen. Die Mehrzahl dieser Körner ist mit blofsem Auge sichtbar und einige erreichen bis zu 0,5 mm Durchmesser. Auch das sonstige Verhalten läfst keinen Zweifel an dem Vorhandensein wirklicher Diamanten aufkommen. Hieraus geht hervor, dafs man Diamant künstlich bei gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur noch unterhalb 3000° durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen darstellen kann. Bei höherem Druck kann die Temperatur jedenfalls noch geringer sein. *Bm.*

J. Werth. Considerations sur la genèse du diamant[1]). — Weil der Diamant, auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt, „verkohlte" und in den Zustand des Graphits überzugehen strebte, so wäre die Form „Diamant" bei gewöhnlicher Temperatur nicht im natürlichen Gleichgewichtszustande. Der Diamant würde also die normale Form des Kohlenstoffs bei einer sehr hohen Temperatur sein. Wenn man den Kohlenstoff unter irgend einer Form auf diese Temperatur würde bringen können, so würde dies genügen, um Diamant zu erhalten, der aber bei der Abkühlung bei einer gewissen kritischen Temperatur in die Form Graphit übergehen würde. Um künstlich einen Körper in der allotropen Form zu erhalten, die er natürlich nur bei einer sehr hohen Temperatur hat, mufs man die Umwandlung in den Temperaturgrenzen verhindern, in welchen die Umwandlung möglich ist. Die drei Factoren, durch die man dies erreichen kann, sind: Druck, schnelle Abkühlung und Gegenwart von Körpern, deren Atomvolumen kleiner ist, als das des in Frage kommenden Körpers. Man kann daher annehmen, dafs es möglich ist, Diamant darzustellen durch Erhitzen von Kohlenstoff in einer seiner Formen zur höchstmöglichen Temperatur unter beträchtlichem Druck und bei Gegenwart eines Körpers von geringem Atomvolumen, als welcher in diesem Falle wohl nur Wasserstoff in Betracht kommen könnte. Die dann folgende Abkühlung müfste so schnell wie möglich erfolgen. Verfasser will zeigen, dafs diese Theorie mit allem übereinstimmt, was man von Diamanten weifs. Dafür, dafs der Diamant ähnlich wie Krystalle von Eis oder Stahl aus dem geschmolzenen Zustande *bei hoher Temperatur* und nicht aus einem feuchten Medium sich gebildet hat, sprechen die krummen

[1]) Compt. rend. **116**, 323—326.

Oberflächen der Krystalle, die Gegenwart von Sprüngen, Eindrücken, Streifen, Höhlungen im Inneren, sowie die Erscheinung, dafs man nie einen centrischen Bau desselben beobachtet. Für die Bildung *unter Druck* sprechen die manchmal beobachteten Einschlüsse von Flüssigkeiten und Gasen, die von Brewster im Umkreise kleiner Höhlungen beobachtete Doppelbrechung, das von Jannettaz bei Capdiamanten beobachtete Verhalten im polarisirten Licht, ferner die Erscheinung, dafs die Capdiamanten häufig, anscheinend in Folge der Wirkung innerer Gase, springen. Auch die Art des Vorkommens der Diamanten führenden Masse am Cap deutet auf heftige Explosionserscheinungen hin. Die mineralogischen und geologischen Beobachtungen sprechen demnach dafür, dafs der Diamant dem Spiele enormer Druckkräfte seinen Ursprung verdankt. Die *schnelle Abkühlung* bei der Bildung ergiebt sich von selbst bei den vorher angenommenen explosiven Erscheinungen. Dafür endlich, dafs sich der Diamant *bei Gegenwart mehr oder minder carbonisirten Wasserstoffs* gebildet hat, spricht das Auftreten von Schlagwettern, stinkenden Kohlenwasserstoffen und Petroleum in den Diamantlagern am Cap, die Zusammensetzung des Diamantbord (97,0 Proc. Kohlenstoff, 0,5 Proc. Wasserstoff, 1,5 Proc. Sauerstoff und 1 Proc. Asche), sowie die Erscheinung, dafs die Verbrennung der Diamanten von einer kleinen Flamme begleitet ist etc. Die vorstehenden Erwägungen zeigen, unter welchen Voraussetzungen man die Möglichkeit der Herstellung künstlicher Diamanten erwarten darf. *Bm.*

W. Luzi[1]) berichtete über *Graphit und Graphitit.* Es wurde untersucht, ob alle Graphitite durch Einwirkung von Salpetersäure ein anderes Oxydationsproduct geben als die Graphite. Graphite von Ceylon, Norwegen und Canada lieferten dasselbe Oxydationsproduct in vollkommen lichtdurchlässigen, dünntafelförmigen Krystallen mit Spaltungsrichtungen, welches sich beim Erhitzen in sogenanntes *Pyrographitoxyd* verwandelt; dieses besteht aus einer ungeheuer aufgeblähten, lockigen, aus feinsten Fädchen bestehenden Masse. Dagegen giebt Graphitit vom Fichtelgebirge, aus Sibirien und Grönland, in derselben Weise oxydirt, ein unregelmäfsiges Pulver ohne Kugelform und Spaltrisse; dieses Oxyd bläht sich beim Erhitzen nicht auf, sondern bildet ein staubiges Pulver von *Pyrographititoxyd.* Dieses Verhalten beim Erhitzen bildet einen charakteristischen Unterschied zwischen den Kohlenstoffmodificationen Graphit und Graphitit. *Cr.*

---

[1]) Ber. 26, 890—895.

Henri Moissan. Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant[1]). — Gewisse natürliche Varietäten des Graphits blähen sich, wenn man sie bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Kaliumchlorat erhitzt und dann bei dunkler Rothgluth auf ein Platinblech bringt, stark auf. Luzi[2]) hat gezeigt, dafs man diese Graphite nur mit einer geringen Menge concentrirter Salpetersäure zu tränken braucht, um beim Glühen ein Aufblähen unter Bildung von wurmförmigen oder dendritischen Gebilden zu erhalten und hiernach hat er die Graphite eingetheilt in Graphite, die sich unter vorstehenden Verhältnissen aufblähen, und in Graphitite, die dies nicht thun. Die Graphite aus Gufseisen und aus dem elektrischen Bogen blähen sich nicht auf, dagegen beobachtete Verfasser das Aufblähen bei dem Graphit aus der blauen Erde vom Cap der guten Hoffnung. Versuche, die sich aufblähende Varietät des Graphits künstlich darzustellen, waren von Erfolg. Man braucht nur geschmolzenes Gufseisen schnell in Wasser abzukühlen, um auf der Oberfläche des Metalls gewöhnlichen Graphit und in geringer Tiefe eine beträchtliche Menge des Graphits zu erhalten, welcher, mit Salpetersäure behandelt, sich heftig aufbläht. Um nur sich aufblähenden Graphit zu erhalten, verwendet man anstatt Eisen am besten Platin. Man schmilzt im elektrischen Ofen etwa 200 g Platin im Kohletiegel. Das Platin beginnt nach kurzer Zeit zu destilliren und sich in Form kleiner Tröpfchen an den weniger warmen Stellen der Elektroden zu condensiren. Man läfst das flüssige Metall sich bei dieser hohen Temperatur einige Augenblicke mit Kohlenstoff sättigen. Nach fünf Minuten unterbricht man den Versuch und läfst das Metall im Kohlentiegel erkalten. Es bildet sich auf diese Weise ein Platincarbür und der Ueberschufs des Kohlenstoffs krystallisirt in der Masse in der Form von Graphit. Nach dem Behandeln mit Königswasser, Waschen und Trocknen des Rückstandes erhielt Verfasser auf diese Weise eine Ausbeute von 1,45 Proc. Der so erhaltene Graphit ist schiefergrau, weniger schwarz als der aus Gufseisen; er besteht aus hexagonalen Tafeln, die meistens durch Uebereinanderlagerung Säulchen bilden. Unter dem Mikroskop zeigen die Blättchen vielfach parallele Streifung und dreieckige Eindrücke. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 2,06 und 2,08. Er beginnt im Sauerstoffstrome bei 575° zu verbrennen. Bei 400° beginnt er sich ähnlich wie Rhodanquecksilber aufzublähen. Die auf diese Weise erhaltene leichte

---

[1]) Compt. rend. **116**, 608—611. — [2]) Ber. **24**, 4085 und **25**, 214.

Masse besteht aus Graphit, denn es bildet sich beim einmaligen Behandeln mit Kaliumchlorat und Salpetersäure schön grünes Graphitoxyd, das nach der zweiten Behandlung hellgelb wird. Schmelzender Kalisalpeter ist ohne Einwirkung, dagegen bläht der Graphit sich bei stärkerem Erhitzen mit Kalisalpeter auf und verschwindet dann ziemlich schnell, jedoch nur selten unter Entflammung. Geschmolzene Chromsäure greift ihn nicht merklich an, dagegen wird er von mäfsig erhitzter Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Joddämpfen und Kohlensäure leicht zersetzt. Durch kochende Schwefelsäure wird er nicht angegriffen, dagegen von geschmolzenem Natriumcarbonat schnell zerstört. Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome wurde gefunden 99,02 und 98,94 Proc. Kohlenstoff und 1,10 und 1,02 Proc. Asche. Wasserstoff ist nicht oder nur in Spuren vorhanden. Die Asche bestand aus Platinschwamm. Beim Erwärmen in sauerstofffreier Luft zeigte sich, dafs beim Aufblähen bei dunkler Rothgluth stickstoffhaltige Dämpfe und geringe Mengen Kohlensäure entweichen, dagegen bildet sich bei Zugabe weiterer kleiner Mengen Salpetersäure keine Kohlensäure mehr. Es scheint daher, dafs das Aufblähen auf einer plötzlichen Gasentwickelung beruht, die verursacht ist entweder durch die Zerstörung einer geringen Menge amorphen Kohlenstoffs, welcher zwischen den Lamellen des Graphits eingeschlossen ist, oder durch die Zersetzung einer geringen Menge Graphitoxyds, die sich gebildet hat durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Spuren von amorphem Kohlenstoff, der mit dem krystallisirten Graphit gemischt war. *Bm.*

W. Luzi. Berichtigung zu einer Abhandlung von H. Moissan[1]. — Der Verfasser wendet gegen die Behauptung Moissan's, dafs schon ältere Forscher gewufst hätten, dafs nicht alle natürlichen Graphite unter den bekannten Bedingungen sich aufblähten, ein, dafs es bis dahin Niemand bekannt war, dafs nur gewisse Graphite diese Reaction geben. Entgegen Moissan's Angaben findet sich auch im Gufseisen der Industrie Graphit im Sinne der Definition von Luzi. Da nach Moissan das aus gewöhnlichem Gufseisen gewonnene Product keine Salpetersäurereaction giebt, zeigt es sich, dafs Gufseisen sowohl Graphitit als Graphit enthalten kann. — Schon vor längerer Zeit hat Luzi selbst nachgewiesen, dafs das im elektrischen Flammenbogen aus den Kohlenstiften entstehende Product zu dem Graphitit gerechnet werden mufs, da es keine Salpetersäurereaction liefert. *Cr.*

[1] Ber. 26, 1412—1414.

Blondel in Paris. Fusion et cristallisation artificielle du carbone. F. P. Nr. 227868 vom 12. Mai 1893[1]). — Das patentirte Verfahren besteht im Schmelzen und Krystallisiren unter gleichzeitiger Anwendung von hoher Temperatur und hinreichendem Druck. Die hohe Temperatur wird durch einen starken elektrischen Strom erzeugt, der geleitet wird durch Metallconductoren, die an beiden Seiten des Kohlenstückes befestigt sind. Das Kohlenstück sammt den Conductoren wird mit einer isolirenden, feuerbeständigen Masse umgeben, die sowohl ein Entweichen der Kohlendämpfe als auch eine Condensation derselben als schwarzer Rauch oder Graphit verhindert. Das Ganze wird in einer Flüssigkeit oder einem Gase angebracht, auf das beim Erwärmen und Abkühlen ein hinreichender Druck ausgeübt wird. *Bm.*

Charles A. Parsons. Experiments on Carbon at High Temperatures and under Great Pressures, and in Contact with other Substances[2]). — Die Versuche sollten zur Darstellung einer dichten Kohle dienen, die für Bogenlampen dauerhafter wäre, als die bisherige und gleichzeitig auch zur Verwendung für Glühlampen geeignet wäre. Zu den Versuchen diente ein Stahlcylinder, in dessen Innerem isolirt die Kohlenstange sich befand, die von der Flüssigkeit oder festen isolirenden Substanz im Inneren des Cylinders vollständig umgeben war und deren Enden mit den Polen der Dynamomaschine verbunden waren. Bei der *ersten Versuchsreihe* wurde die Kohlenstange mit Benzin, Paraffin, Syrup, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff umgeben. Der Druck schwankte von 5 bis 10 Tonnen auf den Quadratzoll. Die Stromstärke betrug 100 bis 300 Ampère. Die Stange hatte im Anfange einen Durchmesser von $^1/_4$ Zoll. Bei allen Versuchen setzte sich ein schwarzer, weicher, bröckeliger Niederschlag von beträchtlicher Dicke auf der Kohle ab. Das specifische Gewicht wurde in keinem Falle erhöht; der Verbrennungsgrad in Bogenlampen war unverändert. Bei der *zweiten Versuchsreihe* wurde die Kohle mit Sand, Thonerdehydrat und einem Gemisch von Thonerde und Sand umgeben. Der Druck betrug 5 bis 30 Tonnen pro Quadratzoll, die Stromstärke bis 300 Amp. Die Kohlenstange von $^1/_4$ Zoll Durchmesser wurde in Graphit verwandelt; das specifische Gewicht stieg von 1,6 auf 2,2 und 2,4; die Kohle wurde sehr dicht und hart, aber in keinem Falle krystallinisch. Bei Anwendung von schichtenweise über einander gelagertem Silbersand und Kalk zur Umgebung der $^1/_4$ bis $^5/_{16}$ Zoll dicken Kohle, 5 bis

[1]) Monit. scientif. [3] 7, II. 246. — [2]) Phil. Mag. [5] 36, 304—308.

30 Tonnen Druck pro Quadratzoll, 200 bis 300 Amp. Stromstärke und 10 bis 30 Minuten Einwirkungsdauer entstand an der Oberfläche des Kohlenstabes eine hartgraue Kruste, die in concentrirter Flufssäure beständig war, Bergkrystall und Rubin ritzte und Diamant abschliff. Die Natur dieser Substanz ist nicht aufgeklärt. *Bm.*

W. Luzi. Die Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen und Anthracite [1]). — Die schwarze Grundmasse, welche in den Steinkohlen mit einer bräunlichen, harzähnlichen Substanz gemengt, aber im Anthracit fast allein vorhanden ist, besteht nicht aus reinem Kohlenstoff; freier Kohlenstoff ist in der Kohle nicht vorhanden. Kohlenstoffverbindungen von tiefschwarzer Farbe liegen in den *Pyrographitoxyden* vor, die aus Graphitsäure beim Erhitzen entstehen. Auch die „Kokshaare", haar- und fadenförmige Gebilde mit 95,73 Proc. Kohlenstoff, 0,38 Proc. Wasserstoff und 3,89 Proc. Sauerstoff sind Körper, die vielleicht mit der schwarzen, färbenden Masse der Kohle identisch oder verwandt sind. *Cr.*

Phillips Bendson. The gases enclosed in coal dust [2]). — Der Verfasser stellt an der Hand einer Versuchsreihe fest, dafs die leichte Entflammbarkeit von Rufs, beziehentlich Rauch, abhängig ist von der Menge der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe. *v. Lb.*

F. W. Lürmann. Die Fortschritte in Koksofeneinrichtungen mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung der Nebenerzeugnisse [3]). — Die gröfste Anwendung haben bis jetzt die Koksöfen „Hoffmann-Otto" bei der Gewinnung der Nebenproducte gefunden; es sind dies Oefen mit Siemens-Regeneratoren. In Deutschland waren 1892 1205 solcher Oefen in Gebrauch. — Die „Semet-Solvay"-Oefen gehen wegen ihrer Construction sehr heifs und brauchen weder Regeneratoren noch Lufterhitzer; aus diesem Grunde können noch Mischungen von 73 bis 77 Proc. Fettkohle mit 23 bis 27 Proc. Magerkohle in guten Koks übergeführt werden. Solche Mischungen geben höhere Koksausbeute als Fettkohle, schon weil die Magerkohle höheren Kohlenstoffgehalt hat. — Zur Benzolgewinnung werden die Apparate von F. Brunck in Dortmund angewandt: diese werden noch geheim gehalten. Am 1. Januar 1892 waren in Deutschland in Betrieb 15726 Koksöfen, davon noch nicht 10 Proc. mit den Einrichtungen für die Gewinnung der Nebenproducte versehen. Die

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 95—96; Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 853. — [2]) Chem. News **68**, 187—188. — [3]) Dingl. pol. J. **288**, 162.

gesammte Kokserzeugung in Deutschland betrug im Jahre 1891 7700000 t. *Cr.*

R. Ernst. Experimentelle Beiträge zur Kenntnifs der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in Luft [1]). — Die Ansichten, ob sich bei der Verbrennung von Kohle in Luft zuerst Kohlenoxyd oder sofort Kohlendioxyd bildet, gehen noch sehr aus einander; besonders sind bei früheren Untersuchungen die Temperaturen nicht genügend festgestellt worden. Verfasser führt nun eine Reihe von Verbrennungen von Kokskörnern in einem vorgewärmten Luftstrome aus unter gleichzeitiger Bestimmung der Temperaturen mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement. Um eine gröfsere relative Genauigkeit der Temperaturbestimmung zu erhalten, wird als Vergleichstemperatur die des siedenden Schwefels angewandt. Die Verbrennungsgase wurden meist über Quecksilber aufgefangen und in ihnen Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt. Danach liegt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen der Anfang der Kohlendioxydbildung bei etwa 400°, wobei aber auch schon geringe Mengen Kohlenoxyd entstehen; letztere bleiben aber bei steigender Temperatur zunächst gering, während die Kohlendioxydbildung bei 700° etwa ihr Maximum erreicht. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich allmählich immer mehr Kohlenoxyd, was bei etwa 1000° so gut wie vollständig verläuft. Es erklärt sich so die Thatsache, dafs Kohlen bei mäfsiger Hitze ohne Flamme, bei höherer Temperatur mit Flamme verbrennen, weil dann erst Kohlenoxydgas gebildet wird. *Bs.*

Otto Mühlhäuser. Ueber die Kohlenstoffverbindungen der Elemente [2]). — Verfasser giebt zunächst eine Uebersicht der zur Darstellung verschiedener Carbide (des K, Ca, Ba, Fe, Mn, Cr, Ur, B) dienenden Methoden und beschreibt dabei eingehender die elektrischen Oefen von Moissan und Cowles. Letzterer besteht aus feuerfesten Backsteinen; der Boden ist mit einer Schicht von Holzkohle bedeckt, auf die das in Reaction zu bringende Gemisch kommt. Genauer beschreibt dann der Verfasser die Herstellung und die Eigenschaften des Borcarbids und des Siliciumcarbids. Das durch Erhitzen von Borsäure mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellte Borcarbid wird zunächst durch Erhitzen in einem Sauerstoffstrome bis zur Rothgluth von überschüssiger Kohle befreit, dann successive mit Natron, Wasser und Salzsäure behandelt, und stellt dann ein graphitähnliches Pulver dar, welches 51,20 Proc. Kohlenstoff (also der Formel BC entsprechend) ent-

[1]) J. pr. Chem. 48, 31—45. — [2]) Dingl. pol. J. 289, 164—168.

hält. Das aus Sand und Kohle unter Zusatz von Salz im elektrischen Ofen gebildete Siliciumcarbid enthielt 62,4 Proc. Silicium und 36,26 Proc. Kohlenstoff. Es wurde successive mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gereinigt, dann zur Entfernung der überschüssigen Kohle bei Dunkelrothgluth im Sauerstoffstrome erhitzt, und zur Entfernung der Kieselsäure mit Flufssäure und Schwefelsäure behandelt; es enthielt dann 69,10 Proc. Silicium und 30,70 Proc. Kohlenstoff, während die Formel SiC 70 und 30 Proc. verlangt. Nur wenn die Ausgangsmaterialien frei von Eisen waren, sind die Krystalle farblos. Sie lösen sich weder in Flufssäure noch in anderen Säuren, werden aber durch Schmelzen mit Soda und Natron zersetzt. *Br.*

P. Dvorkovitsch. Die Vergasung von Kohle und von flüchtigen Kohlenwasserstoffen [1]. — Bei den gewöhnlichen Vergasungsmethoden werden die Leuchtgase zum Theil durch die zu hohe Temperatur zersetzt. Deshalb ist es rathsam, erst die Kohlenwasserstoffe von der Kohle abzudestilliren und dann diese zu vergasen. Nimmt man den letzteren Procefs bei 700 statt 900° vor, so bekommt man ein um 50 Proc. leuchtkräftigeres Gas, dessen geringere Menge durch diese Eigenschaft reichlich aufgewogen wird. Die Nebenproducte sind werthvoller. Dasselbe gilt von der Gasbereitung aus flüssigen Kohlenwasserstoffen. In der Discussion werden diese Vorschläge zum Theil abfällig beurtheilt. *v. Lb.*

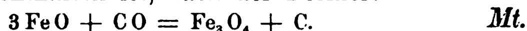
H. Dicke. Ueber Wassergas und dessen Verwendung [2]. — Es wird die eingetretene Vereinfachung in den Apparaten zur Erzeugung des Wassergases besprochen. Dann äufsert sich der Verfasser eingehend über die Zusammensetzung und bemerkt, dafs die Odorirung des Wassergases durch eine 10proc. Mercaptanlösung geschieht und für 1000 ccm 8 Pfg. Kosten verursacht. Es wird zum Kochen, Heizen, Schmelzen, zu metallurgischen Zwecken und zu Auer- und Magnesiakammlicht verwendet. Für das Auerlicht sind zu diesem Zwecke cylinderlose Lampen construirt worden. Die Wärmeentwickelung pro Kerze ist sehr gering. Die Gefahren der Giftigkeit des Gases sollen durch genaue Controle der Hähne und der Leitungen genügend vermindert werden. *v. Lb.*

Guntz und Särnström. Wirkung des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Eisen und Mangan [3]. — Eisenschwamm zersetzt Kohlenoxyd bei etwa 500° unter Bildung von Eisenoxydul und Kohlen-

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 183 oder Chem. Soc. Ind. J. 12, 403—412. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 1037 oder Gas 36, 545—550. — [3]) Chem. Centr. 65, I, 194; Zeitschr. angew. Chem. 93, 729.

stoff. Aehnlich wirkt auch Manganschwamm bei etwa 400° auf Kohlenoxyd ein unter Bildung von Manganoxydul und Kohlenstoff. Bei sehr hohen Temperaturen findet die umgekehrte Reaction statt. Die Kohlenstoffabscheidung erfolgt nach älteren Untersuchungen in dem Theile des Hochofens, in welchem noch nicht metallisches Eisen enthalten ist, nach der Formel:



$$3 FeO + CO = Fe_3O_4 + C.$$ *Mt.*

A. Bach. Contribution à l'étude des phénomènes chimiques de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle [1]). — Bei der *Assimilation der Kohlensäure durch die chlorophyllhaltigen Pflanzen* soll Kohlendioxyd mit Wasser nach folgender Gleichung zerlegt werden: $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$. In Analogie mit der Zerlegung der schwefligen Säure durch die Sonnenstrahlen könnte man sich denken, dafs die Kohlensäure am Lichte, wie folgt, zerlegt wird: $3 H_2CO_3 = 2 H_2CO_4 + H_2O + C$. $H_2O + C$ giebt Formaldehyd, das andere Zerlegungsproduct ist Perkohlensäure, welche sich spontan zerlegen kann: $2 H_2CO_4 = 2 CO_2 + 2 H_2O_2 = 2 CO_2 + 2 H_2O + O_2$. Es wurde durch eine Lösung von Uranacetat im Sonnenlicht Kohlendioxyd geleitet, dabei entstand ein Niederschlag, der zum Theil braun, zum Theil braunviolett war und auf dem Filter gelb wurde. Wenn dieser Niederschlag aus Uransuperoxyd besteht, so kann man den Vorgang so erklären: Es entsteht Uranpercarbonat, das in Kohlensäure und Uranperoxyd zerfällt, welches durch Formaldehyd zu niederen Uranoxyden reducirt wird. Damit dürfte das Entstehen von Perkohlensäure bei der Reduction der Kohlensäure wahrscheinlich gemacht sein. *Ld.*

A. Bach. Sur le dédoublement de l'acide carbonique sous l'action de la radiation solaire [2]). — Zum Nachweis des bei der *Spaltung der Kohlensäure* entstehenden Formaldehydes wurde die Reaction von Faillat [3]) verwendet, indem man Kohlendioxyd bei Lichteinwirkung durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung von Dimethylanilin leitete. Es trat die für Formaldehyd charakteristische Blaufärbung bei der weiteren Verarbeitung der Lösung ein. Diffuses Sonnenlicht, ja das Licht einer Gasflamme genügt, um die Zerlegung der Kohlensäure bei Gegenwart von Dimethylanilin zu bewirken. *Ld.*

G. Carrara. Ueber polymeres Thiophosgen [4]). — Von

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1145—1148; Monit. scientif. **7**, 669. — [2]) Compt. rend. **116**, 1389. — [3]) Daselbst, S. 1145. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **2**, I, 421—425; Gazz. chim. ital. **23**, II, 12—18.

Rathke[1]) ist beobachtet, dafs das Thiophosgen, $CSCl_2$, im Lichte ein Polymerisationsproduct bildet. Rathke hatte zunächst geglaubt, demselben die Formel $(CSCl_2)_3$ zuschreiben zu sollen, so dafs also das Polymere durch Condensation von drei einfachen Molekülen entstehen würde. Da er aber später[2]) durch Einwirkung von Anilin auf das Polymere ein Product von der Zusammensetzung $C_2S_2Cl_2(NC_6H_5)$ erhalten hatte, nahm er für die Moleküle desselben nur die doppelte Formel der einfachen Substanz an, zumal er auch einige Analogien des Körpers mit dem von Hentschel auf andere Weise dargestellten Perchlorodithioameisensäuremethylester constatiren konnte. Weil Carrara die von Rathke angeführten Gründe noch nicht für durchaus stichhaltig ansah, bestimmte er die Molekularformel des Polymeren auf kryoskopischem Wege. Er erhielt das Molekulargewicht 226 bis 205, das etwa dem doppelten des einfachen Moleküls in der That entspricht; mit zunehmender Verdünnung war eine Dissociation der Doppelmoleküle zu constatiren. Eine Prüfung der von Rathke für die polymere Substanz aufgestellten Constitutionsformel suchte Carrara mittelst der Molekularrefraction auszuführen, und zwar im Vergleich mit dem einfachen Thiophosgen und dem Perchloromethylmercaptan. Die Atomrefraction des Schwefels hat in dem polymeren Körper jedoch einen von den beiden möglichen Vergleichsfällen gänzlich abweichenden Werth, so dafs die Molekularrefration hier keine Anhaltspunkte für die Constitution zu geben scheint. Die erhaltene Atomrefraction ist für beide geforderten Werthe viel zu klein und könnte höchstens eine Erklärung finden, wenn man eine ringförmige (thiophenartige) Zusammenschliefsung der beiden Einzelmoleküle in Betracht zöge. *R.*

Silicium, Titan, Zirkonium, Thorium, Zinn.

H. N. Warren. A curious formation of the element Silicon[3]). — Grofse, vollkommen ausgebildete, metallisch glänzende, schiefe Octaëder von „graphitartigem" Silicium erhielt Verfasser in folgender Weise: Wallnufsgrofse Stücke von Aluminium wurden in einem Thontiegel mit einem Gemisch von 4 Thln. Kieselfluorkalium, 1 Thl. Chlorkalium und 2 Thln. Kaliumcarbonat geschmolzen und nachdem die heftige Reaction nachgelassen hatte, ungefähr fünf Minuten auf Weifsgluth erhitzt. Der 80 Proc.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 205. — [2]) Ber. 21, 2538. — [3]) Chem. News 67, 136—137.

Silicium enthaltende König wurde sorgfältig von der Schlacke befreit und in einem Graphittiegel mit einem Gemisch vom 12 fachen der ursprünglich verwendeten Menge an Aluminium und 2 Thln. Zinn gemischt und mit einer Lage von Natriumsilicat bedeckt. Der Tiegel mit Inhalt wurde dann zwei Stunden einer möglichst grofsen Hitze unterworfen. Nach dem Brechen des erhaltenen Königs wurde das Aluminium gelöst, und zurück blieben grofse, vollkommen ausgebildete Krystalle der oben beschriebenen Form, die nach der Analyse aus reinem Silicium bestanden. Die Krystalle sind nur in Flufssäure löslich und unschmelzbar. *Bm.*

H. N. Warren. The action of Silicon on the Metals Gold, Silver, Platinum and Merury[1]. — Verfasser hat einige Silicide erhalten, indem er fein vertheiltes Silicium mit dem Metall und Kieselfluorkalium zu Hellrothgluth erhitzte. Platin ergiebt auf diesem Wege ein Silicid mit 10 Proc. Silicium, das glänzend ist, bei Rothgluth schmilzt und in Säuren schwer löslich ist. Gold und Silber bilden schwieriger Silicide. Sie enthalten, auf gleiche Weise dargestellt, nur 5 Proc. Silicium. Das Silbersilicid sieht hellgelb aus. Giebt man jedoch in das flüssige Metall zuerst etwas Silicid und dann weiter Silicium, so erhält man schliefslich Silicide von 10 Proc. Gehalt. Dieses Silbersilicid sieht röthlich aus, wie Mangan. Ein Quecksilbersilicid wurde nicht erhalten. *Ldt.*

H. Moissan[2] beschrieb die Darstellung und Eigenschaften des Siliciumcarbids. Diese Verbindung läfst sich in vier verschiedenen Weisen erhalten: a) durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Silicium, indem der Kohlenstoff in geschmolzenem Silicium gelöst wird; dabei entstehen mehrere Millimeter lange, schöne Krystalle, welche sich durch Behandlung der abgekühlten Schmelze mit Fluorwasserstoffsalpetersäure isoliren lassen; b) durch Krystallisation in geschmolzenem Eisen, indem Siliciumroheisen im elektrischen Ofen mit überschüssigem Silicium erhitzt und das erhaltene Product mit Königswasser behandelt wird; dabei wird Eisen entfernt, und der Rückstand wird dann mit Flufssäure-Salpetersäure und schliefslich mit Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt. — Erhitzt man Eisen mit Silicium und Kohlenstoff oder Eisen, Kieselsäure und Kohlenstoff im elektrischen Ofen, so entstehen ebenfalls Krystalle von Siliciumcarbid; c) indem man Kieselsäure durch Kohlenstoff im elektrischen Ofen reducirt; d) durch Einwirkung von Kohlenstoffdämpfen auf Siliciumdämpfe;

[1] Chem. News 67, 303—304. — [2] Compt. rend. 117, 425—428.

diese Einwirkung findet statt, wenn geschmolzenes Silicium in dem unteren Theile eines länglichen, kleinen Kohlentiegels auf die höchste Temperatur des elektrischen Ofens erhitzt wird; nach dem Erkalten findet man sehr harte, zerbrechliche, wenig gefärbte, prismatische Nadeln im Tiegel. Siliciumcarbid ist in eisenfreiem Zustande farblos; es bildet häufig regelmäfsige, sechseckige Krystalle, von denen viele parallele Streifung und dreieckige Eindrücke zeigen; die Krystalle ritzen leicht Chromstahl und Rubin und wirken lebhaft auf das polarisirte Licht; sie werden von Sauerstoff und von Schwefel noch bei 1000° nicht angegriffen; von Chlor werden sie bei 600° oberflächlich, bei 1200° vollständig angegriffen. Gegenüber Säuren, geschmolzenem Kaliumnitrat und Kaliumchlorat sind sie beständig, dagegen wird das Carbid von Bleichromat angegriffen; zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs mufs die Einwirkung des Chromats noch mehrfach wiederholt werden. Durch Schmelzen mit Kali liefert Siliciumcarbid Kaliumsilicat und Kaliumcarbonat. *Cr.*

E. G. Acheson. Improvements in and connected with Carbonaceous Compounds. Engl. Pat. Nr. 17911 vom 7. October 1892 [1]). — Das Patent betrifft die Herstellung von sogenanntem „Carborundum“ durch Zusammenschmelzen von Kohle, Quarz oder einem Aluminium- oder Calciumsilicat mit einem Salze als Flufsmittel. Gleichzeitig wird ein zu dem Procefs brauchbarer elektrischer Ofen beschrieben. *Bs.*

Otto Mühlhäuser. Die Carbide des Siliciums [2]). — Das Siliciumcarbid ist von dem amerikanischen Elektrotechniker Edward Acheson entdeckt und in Folge seiner dem Diamant nahe kommenden Härte unter dem Namen Carborundum als Schleifmittel in den Handel gebracht worden. Mühlhäuser ist an dieser Erfindung insofern betheiligt, als er den Reactionsverlauf und die Zusammensetzung des neuen Productes feststellte. Zur Darstellung des Carborundums mischt man 100 Thle. feingepulverten Sand, 100 Thle. Koks und 25 Thle. Kochsalz. Das Gemenge wird mittelst des elektrischen Stromes in einem Ofen erhitzt, welcher einen aus feuerfesten Steinen erbauten Trog darstellt, in dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen. Die letzteren sind durch einen Kohlenstoffkern verbunden; um diesen wird gleichmäfsig das obige Gemenge gelegt. Während der Reaction entweichen Kohlenoxyd und Kochsalzdämpfe, so dafs das

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 847. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 105; vgl. auch Dingl. pol. J. 289, 164.

Ganze den Anblick eines Vulcans bietet. Nach beendigter Reaction findet sich der innere Kohlenkern von fünf Schichten umgeben, welche bestehen: 1. aus Graphit; 2. aus krystallisirtem Siliciumcarbid; 3. aus amorphem Siliciumcarbid; 4. aus einer faserförmigen Substanz, deren geringe Menge zu einer vollständigen Analyse nicht ausreichte; 5. aus unverändertem Ausgangsmaterial. *Cr.*

Otto Mühlhäuser[1]) beschrieb die Technologie des Carborundums (krystallisirtes Siliciumcarbid), welches von der Carborundum-Compagnie, Monongahela, Pa., als Schleifmittel dargestellt wird. Als Rohstoffe wendet man Sand, Koks und Salz an, indem man beispielsweise 100 Thle. Koks und 100 Thln. Sand und etwas Salz mischt; letzteres wirkt mechanisch: die Erhitzung der Mischung wird in einem aus feuerfesten Steinen erbauten Troge, in deren Schmalseiten die Elektroden hineinragen, vorgenommen. Letztere stehen mit dem Stromtransformator, dieser mit dem Wechselstrom-Dynamo in Verbindung. Die Mischung der Rohstoffe wird gleichmäfsig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern gelegt. Die Reaction vollzieht sich während mehrerer Stunden. Das Product wird mechanisch zerkleinert, mit Säure und schliefslich mit Wasser gewaschen; dann wird das gereinigte Material zu feinem Mehl zerstampft und geschlämmt. — Zur Fabrikation der Schleifsteine wird das Pulver mit einem geeigneten Bindemittel, z. B. Porcellansatz, gemischt und dann geformt und gebrannt. *Cr.*

Otto Mühlhäuser[2]) berichtet weiter über Carborundum, indem er die Geschichte der Entdeckung und die Darstellung dieser Verbindung näher beschreibt. *Cr.*

Otto Mühlhäuser[3]) lieferte Beiträge zur Analyse von Siliciumcarbid. Das Carborundum mufs zur Analyse im Stahlmörser und Achatmörser gepulvert und dann wiederholt geschlämmt werden. Das Mehl wird in einer $2^1/_2$ Liter-Stöpselflasche mit 2 Liter Wasser minutenlang geschüttelt, das Suspendirte abgeschlämmt, der Bodensatz getrocknet, zerrieben und wieder geschlämmt. Für Siliciumbestimmung genügt eine Minute langes Absitzen nach dem Schütteln, dagegen mufs dieses vor der Kohlenstoffbestimmung fünf Minuten dauern. Zur Kohlenstoffbestimmung wird das Carbid (0,250 bis 0,350 g) mit feingepulvertem Bleichromat (20 Thle.) im Verbrennungsrohre erhitzt. Die Silicium-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 485. — [2]) Daselbst, S. 637—646. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 564—567.

bestimmung geschieht durch allmähliches Zusammenschmelzen von dem Carbid (0,400 g) mit Kalium-Natriumcarbonat (1,600 g) im Platintiegel, indem man eine Stunde schwach erhitzt, dann die Flamme erhöht, bis die Masse backt, nach zwei Stunden die Flamme noch gröfser macht und schliefslich die Masse allmählich in vollen Flufs bringt. Nach sechs Stunden ist die Zersetzung beendet und dabei Natriumsilicat und Kohlenstoff gebildet. — Ein sehr reines Carborundum hatte die Zusammensetzung: Kohlenstoff 30,20 Proc., Silicium 69,10 Proc., Aluminium- und Eisenoxyd 0,46 Proc., Calciumoxyd 0,15 Proc., Magnesiumoxyd 0,09 Proc. *Cr.*

Auch W. P. Blake[1]) lieferte eine Beschreibung des *Carborundums* und erwähnte näher die Darstellung, Eigenschaften und Anwendungen dieser Verbindung. *Cr.*

Ebenso besprach E. G. Acheson[2]) in einem Vortrage (Franklin Institut, 21. Juni 1893) das *Carborundum* und seine Eigenschaften. *Cr.*

Richard Möhlau. Ueber das Färben von Quarzsand mit Azofarbstoffen[3]). — Mit gutem Erfolge konnten nur die wasserunlöslichen Naphtolazofarbstoffe auf Quarzsand fixirt werden. In einem Kessel wird 1 kg β-Naphtol mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Aetznatron in 25 Liter Wasser gelöst und in diese Lösung allmählich 100 kg Quarzsand eingerührt. Zu der Flüssigkeit giebt man unter fortgesetztem Rühren eine frisch bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid, die durch Vereinigung einer Lösung von 900 g salzsaurem Anilin und 800 g Salzsäure in 3 Liter Wasser mit einer Lösung von 500 g Natriumnitrit in 2 Liter Wasser hergestellt wurde. *Mt.*

F. Kohlrausch[4]) berichtete über Lösung von Natriumsilicaten; insbesondere auch über einen Einflufs der Zeit auf deren Constitution. Während das einfache Natriumsilicat in concentrirter Lösung zu den am schlechtesten leitenden Salzen gehört, wächst seine molekulare Leitfähigkeit beim Verdünnen schnell, so dafs es in sehr verdünnter Lösung — wohl in Folge einer hydrolytischen Spaltung in Natriumhydroxyd und Polysilicate — besser als alle anderen Salze leitet. Lösungen von Polysilicaten zeigen ein ähnliches Verhalten. Beim Zusatz von Kieselsäure zu Natronlauge sinkt deren Leitungsvermögen allmählich bis auf circa drei Achtel des Anfangswerthes. Es sind dann 2 Mol. SiO_2 auf 1 Mol.

[1]) Chem. News 68, 169. — [2]) Daselbst, S. 179. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893. S. 255. — [4]) Ann. Phys. 47, 756—764.

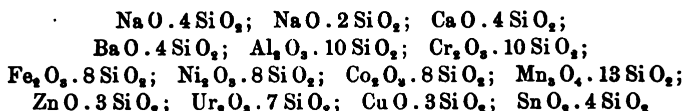
$NaOH$ zugesetzt. Von da ab bleibt das Leitungsvermögen constant. — Beim Vermischen von Natronlauge oder Natriumsilicatlösung mit einer Polysilicatlösung von mehr als zwei Aequivalenten SiO_2 nimmt die Leitfähigkeit des Gemisches allmählich ab, zuerst proportional der Zeit, dann langsamer, um schliefslich einen Endwerth zu erreichen. Die Ursachen dieser Erscheinung liegen in einer langsamen Reaction zwischen dem Alkali und dem Polysilicat, und in einer Nachwirkung der Verdünnung der Lösung des letzteren, wodurch der Gleichgewichtszustand erst nach einiger Zeit eintreten kann. *Wy.*

Hermann Traube. Ueber die Darstellung wasserfreier krystallisirter Metallsilicate [1]). — Zu diesem Zwecke verwendet Verfasser die von Ebelmen [2]) zuerst vorgeschlagene Methode, welche darauf beruht, dafs manche amorphe Körper von Borsäure bei sehr hoher Temperatur aufgelöst werden und nach der Verflüchtigung der Borsäure krystallisirt zurückbleiben. Zur Darstellung von krystallisirtem Zinksilicat fällt Verfasser durch möglichst wenig überschüssiges Alkali enthaltende Natriumsilicatlösung aus einer Zinksulfatlösung amorphes Zinksilicat. Dasselbe wird nach scharfem Trocknen mit dem achtfachen Gewicht geschmolzener Borsäure in einem Platintiegel ungefähr zehn Tage lang der höchsten Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt, wobei sich ein grofser Theil der Borsäure verflüchtigt. Aus der übriggebliebenen Schmelze wurde durch Auslaugen mit Wasser ein weifses, krystallinisches, in Säuren unlösliches Zinksilicat ($ZnSiO_3$) erhalten. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als Prismen mit domatischer Endigung, deren optische Eigenschaften die Zugehörigkeit zum rhombischen System ergaben. Hiernach würde das Zinksilicat ein Zink-Pyroxen, isomorph mit dem natürlichen Mineral Enstatit ($MgSiO_3$), darstellen. Das Zinksilicat wird erst durch anhaltendes Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen. *Bm.*

H. Bornträger. Ueber künstliche Silicate. Ihre Analyse, Zusammensetzung, Formel und Eigenschaften [3]). — Bezugnehmend auf sein Patent Nr. 66065 führt der Verfasser aus, dafs beim Vermischen einer Metallsalzlösung 1 : 10 mit einem gleichen Volumen einer auf die Häfte verdünnten Wasserglaslösung von 38° B. Metallsilicate krystallinisch ausfallen, welchen er auf Grund seiner Analysen die Formeln:

---

[1]) Ber. **26**, 2735—2736. — [2]) Ann. chim. phys. **33**, 34 (1851). — [3]) Deutsche Chemikerzeit. 8, 186—187.


$NaO.4SiO_2$; $NaO.2SiO_2$; $CaO.4SiO_2$;
$BaO.4SiO_2$; $Al_2O_3.10SiO_2$; $Cr_2O_3.10SiO_2$;
$Fe_2O_3.8SiO_2$; $Ni_2O_3.8SiO_2$; $Co_2O_3.8SiO_2$; $Mn_3O_4.13SiO_2$;
$ZnO.3SiO_2$; $Ur_2O_3.7SiO_2$; $CuO.3SiO_2$; $SnO_2.4SiO_2$

zuschreibt. Die Fällungen sind angeblich, aufser bei den Edelmetallen, quantitativ. *v. Lb.*

F. W. Clarke. Die Constitution der Lithionglimmer [1]). — Es wird für die Glimmer die allgemeine Formel $Al_3(SiO_4)_3X_3$ aufgestellt, in der X ein-, zwei- oder dreiwerthige Metalle bedeutet. (SiO_4) kann durch Si_3O_8 ersetzt werden. Der Normalglimmer soll $Al_3(SiO_4)_3Al$ sein, Muscovit $Al_3(SiO_4)_3R'_3$, Biotit $Al_2(SiO_4)_3R''_2R'_2$, Phlogopit $Al(SiO_4)_3R''_3R'_3$ und Clintonit $R''=O_2=Al-O-SiO_3R'_3$. Die Lithionglimmer enthalten weniger Sauerstoff als ein Orthosilicat, was durch Si_3O_8 gedeutet werden kann, aber sie enthalten auch Fluor, was durch $Al<^{F_2}_{SiO_4R'_3}$ oder sein Vielfaches ausgedrückt werden soll. Nach der Analyse von Lorenzen wird Polylithionit als $Al<^{F_2}_{Si_3O_8Li_3} + 5\,Al(Si_3O_8)_3Na_6K_3$ aufgefafst. Es wird diese Formulirungsmethode noch auf zahlreiche Beispiele angewendet. *v. Lb.*

K. R. B. Hofmann. Ueber das specifische Gewicht des Titans [2]). — Titan, aus Fluortitankalium durch Ueberleiten von Natriumdämpfen im Wasserstoffstrome erhalten, bildet ein eisengraues Pulver. Sein specifisches Gewicht wurde zu 3,4973 und 3,5888 gefunden. Letzteres ist wohl das richtigere, sein Atomvolum demnach = 13,4 in Uebereinstimmung mit L. Meyer's Annahme. *Ldt.*

T. W. Hogg. On the occurrence of cyanonitride of Titanium in Ferromanganese [3]). — Es wird gezeigt, dafs in jedem Cubikzoll hochprocentigen Eisenmangans ungefähr eine halbe Million Kryställchen von Stickstofftitancyanid enthalten sind. *v. Lb.*

R. Brauns. Ueber das Verhalten der Titansäure gegen Phosphorsalz [4]). — Der Verfasser erklärt G. Rose's Angabe für unrichtig, dafs die beim Auflösen von Titansäure in der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohre auftretenden Krystalle aus *Anatas* beständen. Die Kryställchen gehören aber nicht dem quadratischen System an, sondern sind rhomboëdrischer Form und bestehen aus dem Oxyde Ti_2O_3. *Brt.*

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 770 oder Amer. Chem. Soc. J. 15, 245—250. — [2]) Ber. 26, 1025—1026. — [3]) Chem. News 68, 163. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 888 nach Jahrb. f. Min. 1892 II, 237—238.

L. Bourgeois. Darstellung von Titanaten[1]). — Durch Schmelzen von Chloriden mit Titansäure entstehen Titanate, z. B. Mangantitanat, $MnTiO_3$, identisch mit Pyrophanit und isomorph mit den Oxyden R_2O_3. Dargestellt wurden Nickel-, Kobalt-, Magnesium- und Eisentitanat. Letzteres ist schwarz und magnetisch wie Titaneisen. *Ldt.*

L. Troost. Sur la préparation du zirconium et du thorium[2]). — Man stellt ein inniges Gemenge von überschüssigem Zirkonoxyd und Zuckerkohle dar, preſst und setzt es dem elektrischen Strom von 30 bis 35 Amp. und 70 Volt aus. Das so erhaltene Metall enthält 22 bis 23 Proc. Kohlenstoff, den man zum Theil mit Zirkonoxyd entfernen kann. Das Carbid ist stahlgrau, sehr hart, beständig gegen Luft, bei Rothgluth sich oberflächlich oxydirend, wenn es schwach kohlenstoffhaltig, dagegen unter Lichterscheinung verbrennend, wenn es stark kohlehaltig ist, gegen Wasser und Säuren beständig; nur Fluorwasserstoffsäure, selbst sehr verdünnte, löst es leicht auf. — Thorium, auf ganz gleiche Weise hergestellt, enthält noch etwa 10 Proc. Kohle. Seine Dichte ist 10,15. Es ist weniger hart als Zirkonium. Es zersetzt Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff und übelriechenden Kohlenwasserstoffen. An feuchter Luft setzt es sich allmählich in mehr oder weniger weiſses Pulver um. In der Rothgluth verbrennt es noch energischer als Zirkonium. *Ldt.*

L. Troost. Sur l'extraction de la zircone et de la thorine[3]). — Die früher gemachte Beobachtung, daſs Zirkonsilicat, mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, sich zersetzt, derart, daſs die Kieselsäure als filzige Masse sich von Zirkonoxyd abhebt, wurde zur Darstellung von Zirkonoxyd benutzt. Genauere Versuche ergaben, daſs man Zirkonsilicat, gut mit Kohlepulver gemischt, im elektrischen Ofen in einer Kohlensäureatmosphäre fast ganz von Kieselsäure befreien kann. Ein Theil der Kieselsäure wird reducirt zu Silicium, das sich verflüchtigt. Analoge Resultate lieferten Thoriumsilicate. *Ldt.*

W. Earl Hidden and W. F. Hillebrand. On Mackintoshite a new thorium and uranium mineral[4]). — Der früher beschriebene Thorogummit ist ein Zersetzungsproduct des vorliegenden, an dessen Fundort in Cyatolith eingeschlossenen Minerals, nach dem verstorbenen Mitarbeiter Hidden's Mackintoshit

---

[1]) Chem. Centr. **64**, I, 226 oder B. Min. fr. **15**, 194—195. — [2]) Compt. rend. **116**, 1227—1230. — [3]) Daselbst, S. 1428—1429. — [4]) Sill. Am. J. [3] **46**, 98—103.

genannt. Es hat quadratische Formen, etwa wie Zirkon und Thorit. Die beim Aufschliefsen im Rohre wahrgenommene Gasentwickelung wird als Stickstoff gedeutet. Die Analyse der geringen Mengen stimmt am besten, aber doch mit 3 Proc. Differenz, auf die Formel $3SiO_2 . UO_2 . 3ThO_2 . 2H_2O$, so dafs der Thorogummit, $3SiO_2 . UO_3 . 3ThO_2 . 6H_2O$, durch Oxydation des Urandioxydes zu Uransäure und Wasseraufnahme, daraus entstanden wäre. *v. Lb.*

P. Jannasch, James Locke und Joseph Lesinsky. Mittheilungen über Thoriumverbindungen [1]. — Ein reines Thoriumoxalat wurde wie folgt dargestellt: Fein gepulverter Thorit resp. Orangit wurde mit Salzsäure und etwas Salpetersäure wiederholt aufgeschlossen. Das Filtrat von der Kieselsäure wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Schwefelammon aufgekocht, mit Salzsäure angesäuert und filtrirt. Das saure Filtrat wurde heifs mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag mit Natron geschmolzen und geglüht; die Schmelze aufgelöst und die ungelösten Oxyde geglüht und im Wasserstoffstrom reducirt. Das hierbei entstehende Eisen wird mit Salzsäure (1:3) und einigen Tropfen Salpetersäure entfernt; ebenso etwaige Ceriterde. Der Rückstand wird mit saurem Natriumsulfat geschmolzen, aufgelöst und mit heifsem Ammonoxalat versetzt. Der Niederschlag löst sich im Ueberschufs; ein etwaiger bleibender Niederschlag besteht aus Ceritoxalaten. Das klare Filtrat wird angesäuert, aufgekocht und das ausgefallene Thoroxalat ist jetzt vollkommen rein. Es hinterläfst beim Glühen ungefärbte Thorerde. — Dies Oxalat wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach gutem Auswaschen in Bromwasserstoffsäure gelöst. Aus der Lösung krystallisirten im Exsiccator schöne, schwach roth gefärbte Prismen und Nadeln von Thoriumbromid, die an der Luft sehr zerfliefslich sind. Bei 100° zersetzt sich das Bromid. Es scheint der Zusammensetzung $ThBr_4 + 10H_2O$ zu entsprechen. Das auf gleichem Wege dargestellte Jodid krystallisirt noch besser, ist aber noch zerfliefslicher und ist beim Erhitzen ebenfalls zersetzlich. Syrupöser Rückstand wurde in beiden Fällen nicht erhalten. *Ldt.*

Gerhard Krüfs und Conrad Volk. Zur Kenntnifs der Schwefelverbindungen des Thoriums [2]. — Die Versuche hatten in der Hauptsache ein negatives Resultat, insofern nur festgestellt werden konnte, dafs die von Chydenius beschriebenen Sulfide ThS_2 und $ThS_2 . 2ThO_2$ jedenfalls nicht existiren. Auf beiden

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 283—287. — [2]) Daselbst, S. 75—79.

Wegen, einmal auf dem von Chydenius begangenen, Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff über glühendes, aus Thoriumoxalat erhaltenes Thoroxyd, zum anderen Male durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über Kaliumthoriumchlorid, gelangten Verfasser zu Producten, die Thorium und Schwefel im Verhältnifs von etwa 1:0,85 enthielten, also am nächsten der Formel ThS kamen. Dafs das nach Chydenius erhaltene Sulfid schwarz ist, liegt am beigemengten ausgeschiedenen Kohlenstoff. Die Versuche werden fortgesetzt. *Ldt.*

F. Emich. Zur Kenntnifs des Zinns und seines Oxydes [1]. — Erhitzt man geschmolzenes Zinn in einem Tiegel an der Luft oder in einem Kolben in einem Luftstrome, so oxydirt es sich unter Bildung von Pharaoschlangen ähnlichen Gebilden, die sich aus feinen Nadeln von Zinnoxyd zusammengesetzt erwiesen. Ist das Zinn durch Eisen verunreinigt, so ist dies in dem zuerst entstandenen Oxyd, das es braun färbt, enthalten. Dies Verhalten kann man zur Reinigung von Zinn verwenden, indem man es schmilzt und das Oxyd wiederholt entfernt. *v. Lb.*

J. F. Decke, Southwark and F. Redmann. Improvements in Separating and Recovering Tin from Tin-Plate and Apparatus for the purpose [2]. — Es wird die Beschreibung eines Apparates zur Wiedergewinnung von Zinn aus Weifsblech mit geschmolzenem Blei gegeben. *v. Lb.*

C. L. C. Bertou. Improved Procefs for the Precipitation of Tin from Acid Solutions containing same with other Metals [3]. — Zinn wird durch ungelöschten Kalk aus salzsauren Laugen gefällt. *v. Lb.*

Alfred Ditte. Décomposition des stannates de pottasse et de soude soûs l'influence de l'acide carbonique ou de carbonates alcalins [4]. — Es wird nachgewiesen, dafs die Fällung der Zinnsäure aus der alkalischen Lösung der Stannate die Bildung der Alkalibicarbonate zur Voraussetzung hat, da man eine solche Reaction mit neutralen Alkalicarbonaten nicht wahrnimmt, wenn man auch Spuren von Bicarbonat sorgfältig ausschliefst. *v. Lb.*

T. M. Drown and G. F. Eldridge. The Volatility of Stannic Chloride [5]. — Die Verflüchtigung des Zinns beim Eindampfen von Stannichloridlösungen mit Salzsäure hängt von der Concentration und der Temperatur ab und wird gehindert durch An-

---

[1]) Monatsh. Chem. **14**, 345—352. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 693 und Engl. Pat. Nr. 7151. — [3]) Daselbst, S. 762 und Engl. Pat. Nr. 16874. — [4]) Ann. chim. phys. [6] **30**, 282—285. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 788.

wesenheit von Salpetersäure, welche die Bildung von Hydroxyd begünstigt, denn mit der Bildung dieser Verbindung hört die Verflüchtigung auf. Durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure kann man alles Zinn verflüchtigen. Darauf wird eine analytische Methode zur Trennung von Zinn und Blei gegründet. *v. Lb.*

J. Morel. Ueber ein Hydrat des Kaliumchlorstannates [1]). — Das Salz $SnCl_6K_2 + H_2O$, aus der Lösung unter 25° auskrystallisirend, ist rhombisch. *v. Lb.*

Metalle.

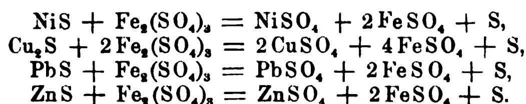
Allgemeines. Complexe Metallverbindungen.

Stephen H. Emmens. Étude chimique sur le gossan [2]). — Gossan oder Gozzan, in Deutschland Eisenhut genannt, ist die eisenhaltige Schicht, die sich an der Oberfläche fast aller Erzgänge findet. Sie besteht aus einer mehr oder minder porösen Masse, die neben der Gangart vorwiegend aus Eisenoxydhydrat besteht. Da man unter dem Gossan in der Regel Erzlager antrifft, so ist sein Vorhandensein ein wichtiges Merkmal für den Bergbau. Er selbst ist ein Rückstand oder eine Art Skelett ursprünglich vorhanden gewesener Erzlager, die unter dem Einfluſs der Atmosphäre und des Wassers zersetzt und theilweise weggeführt sind. Zur Erläuterung der sich hierbei abspielenden Umsetzung nimmt der Verfasser an, daſs ein Erzlager bestanden habe aus Markasit, Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Buntkupfererz (Bornit), Eisennickelkies (Folgerit), Nickelkies (Millerit), Kupferglanz (Chalkosin), Bleiglanz und Zinkblende. Nach dem Princip der gröſsten Wärmeproduction nimmt Verfasser an, daſs bei der Zersetzung die Minerale in obiger Reihenfolge sich veränderten. Bei dem Markasit finden unter dem Einfluſs von Sauerstoff und Wasser folgende Umsetzungen statt:

1. $FeS_2 + O_3 + H_2O = FeS + H_2SO_4$,
2. $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$,
3. $FeS_2 + O_2 + 2H_2S = FeS + 2H_2O + 3S$,
4. $S + O_3 + H_2O = H_2SO_4$,
5. $2FeSO_4 + O + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$,
6. $FeS + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + S$.

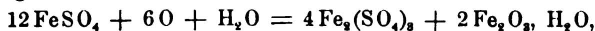
[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 287. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, 941—945.

Dieselben Umsetzungen erleiden Pyrit und Magnetkies. Beim Kupferkies, dessen Structur als $Cu_2S . Fe_2S_3$ angenommen werden kann, wird Fe_2S_3 in ähnlicher Weise zersetzt, wie der Markasit nach obigen Gleichungen, und ebenso verlieren auch Bornit ($3Cu_2S . Fe_2S_3$) und Folgerit ($NiFeS_2$) den an das Eisen gebundenen Schwefel, so dafs noch zurückbleiben würden: Millerit, Chalkosin, Bleiglanz und Zinkblende. Diese werden nicht nur unter dem Einflufs der atmosphärischen Agentien, sondern auch durch das gebildete Eisenoxydsulfat angegriffen, nach den Gleichungen:



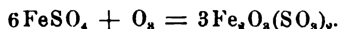
$$NiS + Fe_2(SO_4)_3 = NiSO_4 + 2FeSO_4 + S,$$
$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S,$$
$$PbS + Fe_2(SO_4)_3 = PbSO_4 + 2FeSO_4 + S,$$
$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S.$$

Der Gehalt des Gossan an Eisenoxydhydrat rührt daher, dafs die Gangart eine gewisse Menge Eisenoxydulsulfat zurückhält, welches Sauerstoff absorbirt. Da sich aber keine hinreichende Menge Schwefelsäure mehr findet, so bildet sich Eisenoxyd nach der Gleichung:



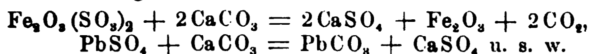
$$12FeSO_4 + 6O + H_2O = 4Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3, H_2O,$$

und gleichzeitig basisches Sulfat:



$$6FeSO_4 + O_3 = 3Fe_2O_2(SO_3)_2.$$

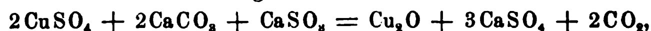
Dasselbe stellt eine braune unlösliche Verbindung dar, die sich gleichzeitig mit dem Hydrat niederschlägt. Ferner kommt bei den Umsetzungen die Einwirkung der Kohlensäure des Regenwassers in Betracht, die den kohlensauren Kalk löst, der wiederum folgende Umsetzungen hervorruft:



$$Fe_2O_2(SO_3)_2 + 2CaCO_3 = 2CaSO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2,$$
$$PbSO_4 + CaCO_3 = PbCO_3 + CaSO_4 \text{ u. s. w.}$$

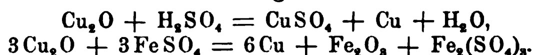
Da Bleicarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnifsmäfsig leicht löslich ist, in kohlensauren Kalk enthaltendem aber viel weniger, so wird dasselbe aus den oberen Schichten durch das Regenwasser entfernt und scheidet sich beim Zusammentreffen mit kohlensaurem Kalk in den unteren Schichten wieder ab. Kupfersulfat und Zinksulfat werden ebenso in Malachit oder Azurit bezw. Zinksulfat in Smithsonit übergeführt. Nickelsulfat dagegen verwandelt sich in ein wasserhaltiges basisches Carbonat (Zaratit). Kupfer bildet auch ein basisches Sulfat, $CuSO_4 . 3Cu(OH)_2$ (Brochantit), welches durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk in Malachit oder Azurit übergeht, unter gleichzeitiger Bildung von Schwarzkupfererz (Tenorit), $Cu(OH)_2$ oder $CuO . H_2O$. Ferner kann der Schwefel des Markasits etc. sich

auch oxydiren zu schwefliger Säure, deren Erdalkalisalze zusammen mit kohlensaurem Kalk auf Kupfersulfat einwirken können nach der Gleichung:



$$2\,CuSO_4 + 2\,CaCO_3 + CaSO_3 = Cu_2O + 3\,CaSO_4 + 2\,CO_2,$$

wodurch Rothkupfererz (Cuprit) gebildet werden kann, das seinerseits wieder bei der Einwirkung auf Schwefelsäure oder Eisenoxydulsulfat eine Abscheidung von metallischem Kupfer herbeiführen kann nach den Gleichungen:



$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O,$$
$$3\,Cu_2O + 3\,FeSO_4 = 6\,Cu + Fe_2O_3 + Fe_2(SO_4)_3.$$

So erklärt sich die Bildung von metallischem Kupfer im Gossan und ähnlich auch die Bildung von vereinzelt vorkommendem metallischem Blei aus Bleisuboxyd (Pb_2O). Zink und Nickel dagegen finden sich nie in metallischem Zustande, wohl aber häufig Gold und Silber, die aus ihren Lösungen leicht durch Eisenoxydulsulfat gefällt werden. Zum Schlufs giebt Verfasser eine Reihe von für den Bergbau wichtigen Schlufsfolgerungen, die man aus der Zusammensetzung eines Gossans auf die Natur unter demselben vorhandener Erzlager ziehen kann. *Bm.*

B. Kosmann. Ueber die Entmischung (Läuterung) der Legirungen und den Zerfall der Metalle [1]). — Der beim Erstarren inhomogener Schmelzflüsse auftretende Vorgang, welchen man meist als „Saigerung“ bezeichnet, nennt der Verfasser „Läuterung“, und erklärt ihn durch die Annahme, dafs die beim Erstarren der schwer schmelzbarsten, also zuerst fest werdenden Bestandtheile frei werdende Wärme sich in chemische Energie umwandelt und die Bildung neuer Verbindungen hervorruft. Bei schneller Abkühlung einer flüssigen Metallmasse hat die gesammte darin enthaltene Wärme nicht Zeit, nach aufsen zu treten, sondern bleibt im Inneren der erstarrten Masse als Verbindungswärme bestehen. Im Anschlufs an letztere Annahme versucht der Verfasser das Verhalten schnell abgekühlter Metalle, wie z. B. die Bildung der grauen Modification des Zinns, zu erklären. *H.*

M. Knoerzer. Ueber die Legirungen [2]). — Es werden die von Roberts-Austen angestellten Versuche besprochen, welche über die Gültigkeit des von diesem Autor aufgestellten Satzes entscheiden sollten, dafs der Einflufs kleiner Mengen von Verunreinigungen auf die mechanischen Eigenschaften eines Metalles dem Atomvolum der beigemengten Substanz proportional ist. Die

---

[1]) Stahl u. Eisen 13, 507—511, 600—603; Chem. Centr. 64, II, 256, 357. — [2]) Bull. soc. chim. (3) 9, 731—735.

Versuche erstreckten sich auf Kupfer und haben zu einer Entscheidung der Frage noch nicht geführt. Es genügt daher, auf einige bemerkenswerthe Thatsachen hinzuweisen, die festgestellt wurden. Die Festigkeit von elektrolytischem, unter sorgfältigem Luftabschluſs im Kohletiegel geschmolzenem Kupfer nimmt mit steigender Temperatur stark ab. In noch stärkerem Maſse ist das der Fall bei arsen- und antimonhaltigem Kupfer und am auffallendsten bei wismuthhaltigem Kupfer; beispielsweise hatte eine Legirung von elektrolytischem Kupfer und 0,1 Proc. Wismuth bei gewöhnlicher Temperatur eine Festigkeit von 12,5 g pro Quadratmillimeter, bei 200° dagegen nur eine solche von 3 kg pro Quadratmillimeter. Einen Anhalt zur Erklärung der letzteren Erscheinung giebt die Beobachtung, daſs nach Herstellung der Legirung das Kupfer erstarrt, während das Wismuth zunächst noch flüssig bleibt und erst bei 268° erstarrt. *H.*

Douglas Carnegie. On the peroxides and so-called double Halides[1]). — Die Abhandlung befaſst sich mit der Anwendung des Mendelejeff'schen Substitutionsprincipes auf die wahren Superoxyde und Halogendoppelsalze. Verfasser stellt die einzelnen Glieder der Classe der sog. Doppelsalze in einem Lichte dar, in welchem sie analog perhalogene Formen genannt werden können, indem sie zu den normalen Halogenen dieselbe Beziehung haben, wie die wahren Peroxyde zu den gewöhnlichen Oxydgruppen. Beginnend mit dem Wasserstoffsuperoxyd, führt er diese Anwendung durch sämmtliche acht Gruppen des periodischen Systems durch. *Bm.*

Hans v. Hemholt. Ueber einige Doppelfluoride[2]). — Der Verfasser setzt zunächst seine Absicht aus einander, analog der Reaction einer Salmiaklösung auf Zinkhydroxyd beim Kochen, die nach der Gleichung $4 NH_4Cl + Zn(OH)_2 = ZnCl_2(NH_4Cl)_2 + 2 H_2O + 2 NH_3$ ein Doppelsalz unter Entweichen von Ammoniak entstehen läſst, eine solche mit Fluorammonium und aller Art Metallhydroxyden durchzuführen, wobei er von der Auffassung ausgeht, daſs das Fluorammonium wegen seiner groſsen Neigung, ein saures Salz $NH_4F.HF$ zu bilden, besser als Salmiak für diese Reaction taugen werde. Es wird dann die Literatur der Ammoniumdoppelfluoride aufgezählt. Nach der Methode der Einwirkung von Fluorammoniumlösung auf die Hydroxyde erhält der Verfasser folgende Salze: $Fe_2F_6 . 6 NH_4F$; $Cr_2F_6 . 6 NH_4F$; $CoF_2 . 2 NH_4F + 2 H_2O$; $NiF_2 . 2 NH_4F + 2 H_2O$; $Al_2F_6 . 6 NH_4F$; $BeF_2 . 2 NH_4F$;

---

[1]) Am. Chem. J. 15, 1—12. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 115—152.

$CuF_2.2NH_4F + 2H_2O$; $ZnF_2.2NH_4F + 2H_2O$; $CdF_2.2NH_4F$; $SbF_3.2NH_4F$; $BiF_3.NH_4F$. Die Salze sind farblos mit Ausnahme der von Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel. Das Kupfersalz ist nur ganz schwach bläulich gefärbt. In Wasser unlöslich ist das Salz von Wismuth, Kupfer und Cadmium; das Zinksalz ist schwer löslich. In Säuren lösen sich alle, einige aber schwierig. Das Aluminiumsalz und das Berylliumsalz geben mit Salmiaklösung eine Fällung von $Al(OH)_3$, die sich beim Kochen wieder auflöst. Schliefslich wurde noch $CuF_2.KF$ und $CuF_2.RbJ$ durch Eintragen von Kupfercarbonat in Flufssäure, so lange als noch Lösung erfolgte, und darauf folgendem Hinzufügen von Alkalicarbonat erhalten. Die Salze sind farblos und unlöslich in Wasser. Das von Berzelius beschriebene Salz $CuF_2.2KF$ konnte nicht erhalten werden. *v. Lb.*

A. Chassevant. Sur quelques nouveaux chlorures doubles[1]). — Vermischt man concentrirte Manganchlorürlösung mit syrupförmiger Chlorlithiumlösung, dampft auf dem Wasserbade ein und läfst die entstandene gelbe Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure erkalten, so scheiden sich rosa Nadeln von $(MnCl_2)LiCl + 3H_2O$ aus. Wenn man unter Ausschlufs der Luft Eisenchlorürlösung, vermischt mit Lithiumchlorid, eindampft und krystallisiren läfst, erhält man $(FeCl_2)(LiCl) + 3H_2O$. Zu diesem Zwecke bringt man in einer Flasche, durch die ein Kohlensäurestrom geht, 1 Atom Eisen in 3 Mol. Salzsäure in Lösung und fügt dann 1 Mol. Lithiumcarbonat, das man im Kohlensäurestrom von anhängender Luft befreit hat, ein. Wenn man dann unter Durchleiten von Kohlensäure auf zwei Drittel concentrirt, krystallisiren beim Erkalten durchsichtige grüne Nadeln aus. — $(NH_4Cl)(MnCl_2) + 2H_2O$ ist von Hautz[2]) und $(FeCl_2)(NH_4Cl)_2$ von Berzelius[3]) dargestellt, von Fritsche[4]) wurde $(KCl)_2(FeCl_2) + H_2O$ und $(NH_4Cl)_2(FeCl_2) + H_2O$, von Neumann $(KCl)_2FeCl_2 + H_2O$ und $(NH_4Cl)_2FeCl_2 + H_2O$ erhalten. Durch Vermischen der Lösungen und Eindampfen erhält der Verfasser $(2NiCl_2)LiCl + 3H_2O$, kleine hygroskopische Krystalle, goldgelb mit einem Stich ins Grüne. Hautz[5]) stellte das entsprechende Ammonsalz dar, welches aber $6H_2O$ hat, Adam u. Merrick[6]) $(NiCl_2)(NH_4Cl)_4 + 7H_2O$. Durch Vermischen der concentrirten Lösungen der beiden Salze gewinnt der Verf., indem die Farbe der Mischung von Rosa in Blau umschlägt, durch Ausfrieren saphirblaue, durchsichtige,

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 30, 5—56. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 66, 285. — [3]) Daselbst 27, 483. — [4]) J. pr. Chem. 18, 483. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 144, 329—348. — [6]) American Chemist [2] 2, 46.

monokline Krystalle von $(CoCl_2)(LiCl) + 3H_2O$. Hautz[1]) hat ferner das entsprechende Ammonsalz mit $6H_2O$ dargestellt. Zu dem von Mitscherlich dargestellten $(CuCl_2)(KCl)_2$ und $(CuCl_2)(NaCl)_2$ analog gewinnt der Verfasser $(CuCl_2)(LiCl) + 2^1/_2 H_2O$ durch Vermischen der concentrirten Lösungen in sehr hygroskopischen grünen Krystallen. Die analoge Calciumverbindung, aber mit nur $2H_2O$, stellte M. Meyerhofer[2]) dar. Auf dieselbe Weise werden die Doppelsalze $(CdCl_2)(LiCl) + 3^1/_2 H_2O$ und $(SnCl_2)LiCl + 4H_2O$ gewonnen. Alle diese Salze sind eingehend beschrieben und der Verfasser findet, dafs sie die meiste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Doppelsalzen des Magnesiums haben. *v. Lb.*

Odin T. Christensen. Einige Reactionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen[3]). — Verfasser stützt seine Untersuchungen auf die von Jörgensen gemachte Erfahrung, dafs H_2O in den Roseosalzen als ein mit NH_3 analoges Radical auftritt, und sucht zu beweisen, dafs gewisse Formen von Krystallwasser und gewisse salzartige Bestandtheile verschiedener Doppelsalze in ähnlicher Weise wie das Radical NH_3 in den Metallammoniakverbindungen gebunden werden. Da nun bekanntlich Salze um so mehr Krystallwasser aufnehmen, je niedriger die Temperatur ist, bei der sie auskrystallisiren, so hat Verfasser diesem analog Versuche angestellt über das Verhalten der Metallsalze zu Ammoniak bei niedrigen Temperaturen. Diese Versuche wurden mit tropfbar flüssigem Ammoniak ohne Gegenwart von Wasser angestellt, und zwar mit wasserfreiem Chromchlorid, Eisenchlorid und Kaliumchlorid. Violettes Chromchlorid wurde durch Auswaschen mit heifsem Wasser von Chlorür befreit und bei 100° getrocknet, in ein Becherglas gegeben und unter Abkühlung mit flüssigem, wasserfreiem Ammoniak übergossen. Nähert sich die Temperatur dem Siedepunkte des Ammoniaks, so wird unter sehr heftiger Reaction das Chromchlorid in eine rothe Masse verwandelt. Die Masse wurde nach Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei sich etwas mit gelber Farbe löste. Die ungelöste Masse wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht, mit Wasser ausgewaschen und alsdann in kaltem Wasser gelöst. Die Lösung wurde in reine concentrirte Salzsäure hineinfiltrirt, das dabei sich ausscheidende rothe krystallinische Pulver mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschen und erwies sich als Chloropurpureochromchlorid $Cl.Cr\,5NH_3.Cl_2$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **144**, 329—348. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 3, 336—346. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 227—233.

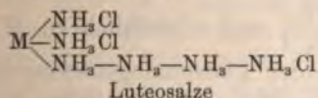
Die gelbe, wässerige Lösung gab mit concentrirter Salpetersäure einen gelben Niederschlag von Luteochromnitrat. Die gelbe Lösung enthielt demnach Luteochromchlorid, $Cr . 6 NH_3 . Cl_3$. Durch weitere Versuche stellte Verfasser fest, dafs die Einwirkung am stärksten ist beim Siedepunkte des Ammoniaks, und dafs sowohl über wie unter demselben die Einwirkung sich verringert bezw. aufhört. Mit Eisenchlorid verbindet sich tropfbar flüssiges Ammoniak bei niedriger Temperatur ebenfalls zu einer gelben Eisenammoniumverbindung, die aber bei steigender Temperatur Ammoniak entwickelt und nur bei niedriger Temperatur constant zu sein scheint. Kaliumchromchlorid wird ebenfalls von tropfbar flüssigem Ammoniak angegriffen. Es wird Chlorkalium gebildet und verschiedene Chromammoniakverbindungen, darunter Chloropurpureochromchlorid, werden abgeschieden. Verfasser kündigt weitere Veröffentlichungen an. *Bm.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen[1]). — Werner bringt in dieser Abhandlung eine neue Theorie über die Constitution der Metallammoniakverbindungen, die er an die Hantzsch-Werner'sche Theorie der Stereochemie des Stickstoffs anlehnt. Die bisherige Auffassung dieser Verbindungen war die Vorstellung von Stickstoffwasserstoffketten analog den Kohlenstoffwasserstoffketten; eine andere Auffassung war die, dafs Ammoniumsalze vorliegen, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Metall oder Ammonium vertreten ist. Diese Auffassung wurde hinfällig durch die Entdeckung, dafs auch tertiäre Amine dieselben Verbindungen einzugehen im Stande sind. Erstere Auffassung wurde besonders durch die Arbeiten von Jörgensen unterstützt. Werner theilt nun die Metallammoniaksalze in drei Gruppen ein: die erste solche, die auf ein Metallatom 6 Ammoniakmol., die zweite solche, die deren 4 enthalten. Die dritte, hier nicht in Betracht kommende Gruppe enthält Wasserstoff und Stickstoff in anderem Verhältnifs als 1:3. Aufserdem sind Untergruppen anzunehmen, die von der Werthigkeit der Metalle abhängen. Typen der ersten Classe nebst Unterclassen sind: $Pt(NH_3)_6Cl_4$; $Co(NH_3)_6Cl_3$; $Ni(NH_3)_6Cl_2$; Typen der zweiten Classe: $Cu(NH_3)_4(NO_2)_2$; Typen der dritten Classe: $H_2N—Hg—Cl$. An Stelle des Ammoniaks lassen sich andere Radicale setzen, vor allem das Molekül des Wassers. Aus beiden Classen entstehen durch Austritt von Ammoniak oder gleichwerthiger Moleküle andere Verbindungen. A. *Metallammoniaksalze*

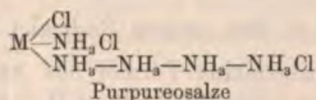
---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 267—330.

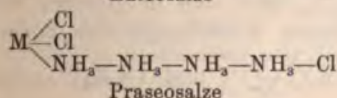
der ersten Classe. Diese, je nach der Werthigkeit des Metalls vom allgemeinen Typus $M^{IV}(NH_3)_6X_4$, $M^{III}(NH_3)_6X_3$, $M^{II}(NH_3)_6X_2$, bilden durch Ammoniakaustritt ammoniakärmere Verbindungen. Tritt in den Verbindungen mit dreiwerthigem Metall $M^{III}(NH_3)_6X_3$, die Luteosalze genannt werden und den Alkalisalzen resp. substituirten Ammoniumsalzen sehr ähnlich sind, ein Ammoniak aus, so verliert einer der Säurereste X seine Eigenschaft, als Ion zu wirken, wird also durch Silber etc. nicht mehr gefällt, ist durch das Anion $PtCl_6$ des Kaliumplatinchlorids nicht mehr zu ersetzen und kann auch durch Schwefelsäure nicht mehr eliminirt werden. Es entstehen dann Verbindungen der Zusammensetzung $M(NH_3)_5X_3$. Dieser Ammoniakverlust kann ein zweites Mal eintreten, wodurch ein zweiter Säurerest seine Ioneneigenschaft verliert: $M(NH_3)_4X_3$. Da das Säureradical in diesen Verbindungen einen anderen Charakter erhält, so mag dies, wie folgt, ausgedrückt sein: $\left(M{}^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)X$. Während $M(NH_3)_6X_3$ als dreiwerthige Base functionirt, ist $\left(M{}^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_2$ nur noch zweiwerthig, $\left(M{}^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)X$ nur noch einwerthig. Ein weiterer Ammoniakverlust führt zu $\left(M{}^{(NH_3)_3}_{X_3}\right)$, in dem keine negative, als Ion functionirende Gruppe mehr vorhanden ist. Ein Beispiel hierfür sei Hexairidiumaminchlorid, $Ir{}^{(NH_3)_3}_{Cl_3}$. Das Purpureoiridiumsalz, $\left(Ir{}^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2$, verliert durch Schwefelsäure zwei Chlor als Salzsäure, das Praseosalz, $\left(Ir{}^{(NH_3)_4}_{Cl_2}\right)Cl$, nur noch ein Chlor und das Hexairidiumaminchlorid, $Ir{}^{(NH_3)_3}_{Cl_3}$, verliert kein Chlor mehr. Dies Verhalten ist durch die bisher geltenden Formeln Blomstrand-Jörgensen nicht zu erklären; wohl für die beiden ersten Fälle, nicht aber für den letzten. Die Luteo- resp. Purpureo- resp. Praseosalze sollten nach ihnen die Constitutionen haben:



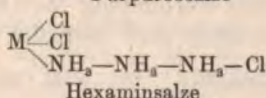
Luteosalze



Purpureosalze

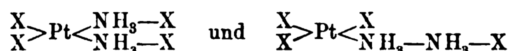


Praseosalze



Hexaminsalze

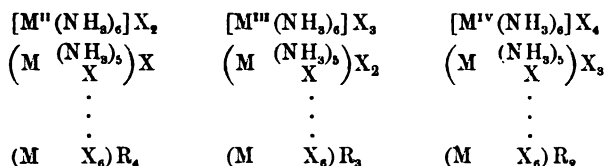
Jedenfalls giebt die alte Formel der Hexaminsalze keine Erklärung für das Verschwinden des negativen Ion. Man kann aber noch weitere Ammoniakgruppen entfernen, aber für jede Ammoniakgruppe tritt ein Säureradical ein: aus $M{(NH_3)_3 \atop X_3}$ bildet sich also nicht $M{(NH_3)_2 \atop X_3}$, sondern nur $M{(NH_3)_2 \atop X_4}$, was auch keine Erklärung durch die alte Formel findet, nach der ein $M{\diagup X \atop {-X \atop \diagdown NH_3-NH_3-X}}$ zu erwarten wäre. Ferner ist durch diese weitere Ammoniakeliminirung das neutrale Hexaminradical in ein einwerthiges negatives Tetraminradical übergegangen. Diesen Uebergang der positiven Luteo-etc.-radicale in neutrale und schliefslich negative Radicale erklärt die alte Formel noch weniger. Durch weitere Ammoniakentfernung kommt man schliefslich zu dem dreiwerthigen Säureradical $(MX_6)'''$, z. B. des Kobaltkaliumnitrits, $[CO(NO_2)_6]K_3$. Ein Radical (MX_5NH_3) ist allerdings noch nicht bekannt. Da sich also diese Metallammoniaksalze in die entsprechenden Metallhalogensäuren überführen lassen, so mufs angenommen werden, „dafs den Metallatomen die Eigenschaft zukommen mufs, sechs solcher Reste zu binden". Eine ähnliche Reihe läfst sich aus den Salzen vom Typus $M^{IV}(NH_3)_6X_4$ aufstellen. Eine Verbindung $\left(M{(NH_3)_5 \atop X}\right)X_3$ ist noch nicht bekannt; dagegen $\left(M{(NH_3)_4 \atop X_2}\right)X_2$, wie die Platinidiaminsalze. Der Formel $\left(M{(NH_3)_3 \atop X_3}\right)X$ entsprechen die Platinimonodiamine. Salze der Formel $\left(M{(NH_3)_2 \atop X_4}\right)$ sind die Platiniamine und Platinisemidiamine, welche isomer sind. Die ihnen zuertheilten Formeln



$$ {X \atop X}{>}Pt{<}{NH_3-X \atop NH_3-X} \quad \text{und} \quad {X \atop X}{>}Pt{<}{X \atop NH_3-NH_3-X} $$

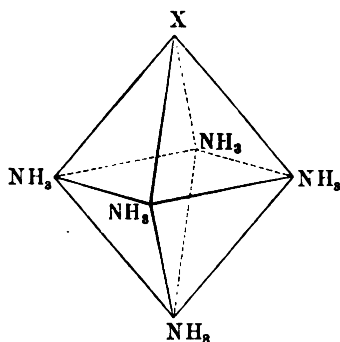
können nicht richtig sein, da sie, mit Schwefelsäure erhitzt, keine Salzsäure liefern. Durch weitere Substitution von Ammoniak gelangt man zu dem sauren Radical $\left(M{NH_3 \atop X_5}\right)'$ und schliefslich zu MX_6'', die allgemeine Formel des Anions der Platinhalogenwasserstoffsäuren. Die Verbindung $M(NH_3)_6X_2$ läfst sich in gleicher Weise abbauen, doch sind hier die meisten Zwischenglieder vorläufig noch unbekannt; bis jetzt nur $M{(NH_3)_2'' \atop X_4}$ und $(MX_6)^{IV}$. Somit

lassen sich also von den zwei-, drei- und vierwerthigen Elementen drei Reihen ableiten, welche von Metallammoniaksalzen zu den Doppelsalzen hinüberführen:

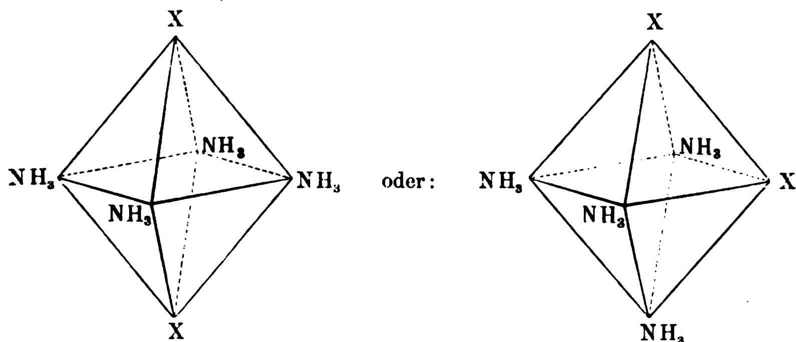


In allen diesen Salzen treten immer sechs Gruppen hervor, welche mit dem Metall eng verbunden sind, derartig, dafs man annehmen mufs, „dafs den mit M bezeichneten Atomen die Fähigkeit zukommen mufs, in directer Bindung mit sechs solchen Gruppen zu stehen". Alle Hypothesen über die Constitution dieser Verbindungen, so verschiedenartig dieselben auch seien, haben alle den hier vorgeführten Facten keine Rechnung getragen. — Ferner hat Wasser die Fähigkeit, das Ammoniak dieser Verbindungen zu ersetzen, das genau eintritt, wie Chlor anstatt Brom etc. Ersetzen wir also in den 6 Mol. Ammoniak enthaltenden Salzen ein Ammoniak nach dem anderen, so gelangen wir ähnlich wie vorhin zu einer Reihe, welche mit $M'''(H_2O)_6X_3$ abschliefst, also „mit der am häufigsten auftretenden Hydratform der Metallsalze". Diese so oft wiederkehrende Zahl von 6 Mol. Krystallwasser kann nicht zufällig sein, es ist anzunehmen, dafs die Eigenschaft der Metallsalze, 6 Wassermol. resp. 6 Ammoniakmol. zu binden, *„dieselbe dem Metallatom innewohnende Ursache hat"*. Die Zahl 6 ist demnach als höchste Hydratzahl aufzufassen; höhere Hydratzahlen sind durch Hydratisirung des Säurerestes bedingt, wie auch daraus hervorgeht, dafs die weiteren Hydratmoleküle leichter abzuscheiden sind als die sechs ersten. Eine Grenze der Substitutionsfähigkeit des Ammoniaks durch Wasser besteht nicht. Aus den alten Formeln läfst sich diese Thatsache jedenfalls nicht erklären. Ein weiterer Parallelismus besteht darin, dafs das eintretende Wassermolekül den Säureresten den Ionencharakter verleiht resp. nicht nimmt. Tritt ein Wassermolekül aus, so nimmt es dem Säurerest den Ionencharakter. Auch da, wo alle Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzt sind, trifft dies zu; während $Co(H_2O)_6Cl_3$ drei saure Ionen hat, hat $Co(H_2O)_5Cl_3$ deren nur noch zwei. Nur wird den Ammoniaksalzen ihr stark basischer Charakter durch Wassereintritt genommen, so dafs, während in $M(NH_3)_6X_3$ kein Säurerest durch Ammoniak oder Natronlauge zu entfernen ist, in

$\left(M\binom{(NH_3)_5}{H_2O}\right)X_3$ ein Säureradical, in $\left(M\binom{(NH_3)_4}{(H_2O)_2}\right)X_3$ zwei Säureradicale u. s. f. durch Alkali herausgenommen werden können. Wie sich zwischen Metallammoniaksalzen und Doppelsalzen Uebergangsreihen aufstellen liefsen, so ist dasselbe auch zwischen den Hydraten der Metallsalze und den Doppelsalzen der Fall. Es existiren die Zwischenstufen zwischen $M(H_2O)_6X_3$ (oder X_2) bis zu MX_6R_3. Demnach ist der Satz aufzustellen: „In den Metallammoniaksalzen sowohl, als auch in den Hydraten (soweit normale Verbindungen vorliegen), sowie in den betrachteten Doppelsalzen haben wir Complexe (MA_6) anzunehmen, in denen sämmtliche Ammoniakmoleküle, sämmtliche Wassermoleküle und sämmtliche Säurereste direct mit dem Metallatom verbunden sind, weil sich sonst die gegenseitigen Beziehungen dieser Verbindungen nicht erklären lassen.“ Wir haben demnach die wasserhaltigen Metallsalze als Verbindungen der Säurereste mit Radicalen, welche aus einem Metallatom und sechs Wassermolekülen bestehen, aufzufassen. Die sauren Radicale können daher nur dann als Ionen wirken, wenn sie nicht direct mit dem Metall, sondern nur mit dem wasserhaltigen Radical verbunden sind. Daher kann ein Salz nur dann in elektrolytischer Dissociation in Lösung sein, wenn das Lösungsmittel derartige Radicale mit Metall zu bilden fähig ist. Diese Hydratbildung ist so zu denken, dafs das Wasser sich zwischen Metallatom und Säurerest einschiebt und Hydrate $M(H_2O)_6$ von mehr oder weniger grofser Beständigkeit bildet, die sich dann indirect mit dem Säurerest binden. Manche dieser Hydrate sind nur bei grofsem Wasserüberschufs beständig, so die des Kaliums. Quecksilber- und Cadmiumsalze scheint Wasser in dieser Weise nicht sprengen zu können, daher die abweichende Leitfähigkeit. In diesen Sätzen finden wir eine Erklärung des Verhaltens der grünen und violetten Chromsalze. Aus den grünen ist Chlor etc. nur unvollständig fällbar, weil dieselben nicht vollständig hydratisirt sind, ein Theil Chlor also noch direct gebunden ist. Die violetten sind vollständig fällbar, weil vollständig hydratisirt. Die grünen gehen daher auch in wässeriger Lösung in die violetten über. Bezüglich der Gruppirung der sechs Radicale am Metallatom können wir uns räumlich das Metallatom im Mittelpunkt eines Octaëders denken, dessen sechs Ecken von den sechs Radicalen eingenommen werden. Das Molekül $M\binom{(NH_3)_5}{X}$ gestaltet sich dann so:



Das Molekül $M{(NH_3)_4 \atop X_2}$ dagegen kann in zwei Modificationen auftreten, entweder:

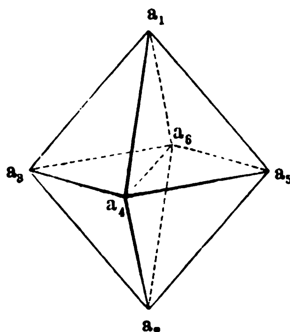


das X-Paar also entweder in Axen- oder in Kantenstellung. Die Salze dieser Formel müfsten also in zwei Isomeren auftreten, was in der That bei den Praseosalzen der Fall ist. Hierher gehören die isomeren Platinamin- und Platinsemidiaminsalze, die nur stereoisomer sein können, da sie chemisch gleich sind. Ferner in den Roseosalzen $\left(M{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right)X_3$ befindet sich ein Wassermolekül an den Ecken des Octaëders, die drei negativen Gruppen befinden sich in einer Sphäre um das Octaëder derartig, dafs sie in einer der Hauptebenen liegen, wobei auch zwei Möglichkeiten existiren, ob ihre Ebene mit einer solchen zusammenfällt, in der auch das Wassermolekül liegt, oder ob dies nicht der Fall ist. In der That existiren die Roseokobaltsalze in zwei Modificationen, in rother und in gelber Form. Die rothen Salze sind jedenfalls die, in denen Säureradical und Wasser in derselben Ebene liegen, da in ihnen leicht das Wasser durch Säureradical und umgekehrt ver-

drängt wird. Die gelben Salze haben Säurereste und Wasser in verschiedenen Ebenen. Daraus ergiebt sich ferner, dafs bei Anwesenheit von zweibasischen Säureradicalen drei Modificationen auftreten können, je nachdem das Radical halb, ganz oder gar nicht in gleicher Ebene liegt. Dem entsprechend besteht das Roseokobaltsulfat in drei Modificationen. — B. *Metallammoniaksalze der zweiten Classe.* Die Verbindungen der Formel (MA_4) und (MA_5) haben das Gemeinsame, dafs sie als von der Hauptform (MA_6) abhängige Erscheinungsformen zu betrachten sind. Die Salze (MA_5) sind zu wenig studirt, diejenigen (MA_4) sehr gut, besonders die zweiwerthigen der Formel $(MA_4)X_2$. Sie bilden sich aus der vollen Form $(MA_6)X_2$, wobei der Charakter der beiden Säurereste als Ion keine Aenderung erleidet. Auch diese Verbindungen haben genau so wie die sechswerthigen die Eigenschaft, die Ammoniakmoleküle unter gleichzeitigem Functionswechsel der Säureradicale abzugeben. Als erste Substitutionsproducte der allgemeinen Formel $\left(M\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\X\end{smallmatrix}\right)X$ sind die Platomonodiamine zu bezeichnen, die sich Platinchlorür gegenüber gemäfs der Constitutionsformel als einwerthige Basen verhalten. Verbindungen der folgenden Form $\left(M\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\X_2\end{smallmatrix}\right)$ sind die Platosamin- und die Platosemidiaminsalze. Nach den älteren Formeln für die Körper: $Pt\begin{smallmatrix}<NH_3-X\\<NH_3-X\end{smallmatrix}$ und $Pt\begin{smallmatrix}<NH_3-NH_3-X\\<X\end{smallmatrix}$ müfsten diese nicht nur verschiedenes chemisches Verhalten zeigen, sondern auch als ein- resp. zweiwerthige Basen wirken. In Wirklichkeit sind beide neutrale Körper, wie die neue Formel erwarten läfst. Dafür spricht ferner das Verhalten der aus diesen Körpern zu bildenden Sulfosäuren, die genau wie die aromatischen reagiren, um so mehr, als beide Sulforeste die gleichen Eigenschaften zeigen. Das folgende Glied in der Kette ist der Körper $\left(M\begin{smallmatrix}NH_3\\X_3\end{smallmatrix}\right)$, der erwartungsgemäfs sich als einwerthiges negatives Radical zeigt. Diese Körper sind kürzlich von Cossa[1]) entdeckt und besitzen das Radical $\left(Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right)$, wobei an Stelle von Ammoniak auch Pyridin oder primäre Amine treten können. Das letzte Glied ist (MX_4), das als zweiwerthiges Säureradical functionirt und Verbindungen wie $CuCl_4K_2$, $PtCl_4K_2$ etc. etc. zu Grunde liegt. Die

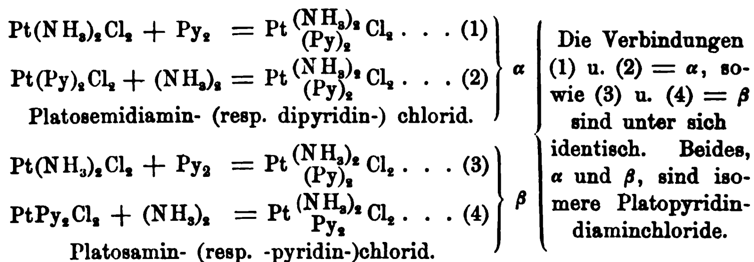
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **2**, 183.

verschiedenen über die Constitution dieser Salze aufgestellten Theorien sind jedenfalls ungenügend. Auch die Fähigkeit, die Ammoniakmoleküle allmählich durch Wasser ersetzen zu können, besitzen diese Verbindungen in gleichem Maſse wie die sechswerthigen. Besonders beim Kupfersalz $Cu(NH_3)_4 . SO_4 + H_2O$ läſst sich dies ohne Lücke bis zu $Cu(H_2O)_4SO_4 + H_2O$ verfolgen. Hierbei erscheint die vierfache Hydratisirung als die höchste; höhere Hydratisirung beruht dann wie bei obigem Kupfersalz auf Hydratisirung des Säurerestes. Jedenfalls gilt auch hier wieder der Satz: „Die Eigenschaft, eine bestimmte Anzahl Ammoniak- resp. Wassermoleküle zu binden, wird in den Salzen durch dieselbe Grundeigenschaft des Metalles bedingt.“ Das Radical (MA_6) hat man sich in einer solchen Configuration zu denken, wie sie aus nachstehender Figur ersichtlich ist:



Die Säurereste liegen sämmtlich in der Ebene, die durch a_3, a_4, a_5, a_6 bestimmt ist, so daſs die dazu axialen Reste a_1 und a_2 eliminirt werden können, ohne die sauren Functionen zu ändern. Man gelangt dann zu der planen Formel: $x\left(\begin{smallmatrix}a\\a\end{smallmatrix}>m<\begin{smallmatrix}a\\a\end{smallmatrix}\right)x$. Hier kann nun ein a austreten und ein x sich an dessen Stelle setzen: $x\left(\begin{smallmatrix}a\\a\end{smallmatrix}>m<\begin{smallmatrix}x\\a\end{smallmatrix}\right)$. Die zweite Substitution kann dann auf zwei Arten erfolgen, entweder in Diagonalstellung: $\begin{smallmatrix}a\\x\end{smallmatrix}>m<\begin{smallmatrix}x\\a\end{smallmatrix}$, oder in benachbarter: $\begin{smallmatrix}a\\a\end{smallmatrix}>m<\begin{smallmatrix}x\\x\end{smallmatrix}$. Isomere des Typus $\left(M\begin{smallmatrix}A_2\\X_2\end{smallmatrix}\right)$ existiren in der That in den Platosamin- und Platosemidiaminverbindungen. Die ihnen bisher zuertheilte Formel war: $Pt<\begin{smallmatrix}NH_3-Cl\\NH_3-Cl\end{smallmatrix}$ und $Pt<\begin{smallmatrix}NH_3-NH_3-Cl\\Cl\end{smallmatrix}$. Nun hat Jörgensen gefunden, daſs, wenn man zu beiden je 2 Mol. Pyridin addirt, oder wenn man, von den entsprechenden

Pyridinverbindungen ausgehend, je 2 Mol. Ammoniak addirt, sowohl die Platosamin- resp. -pyridin-, als auch die Platosemidiamin- resp. -dipyridinverbindungen zwei unter sich gleiche Paare von Additionsproducten bilden, also:

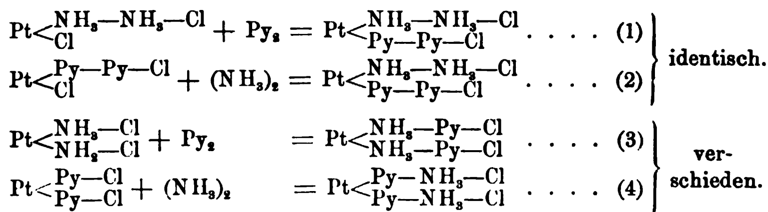


$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + Py_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(Py)_2}Cl_2 \ldots (1)$$
$$Pt(Py)_2Cl_2 + (NH_3)_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(Py)_2}Cl_2 \ldots (2)$$
Platosemidiamin- (resp. dipyridin-) chlorid. } α

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + Py_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(Py)_2}Cl_2 \ldots (3)$$
$$PtPy_2Cl_2 + (NH_3)_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{Py_2}Cl_2 \ldots (4)$$
Platosamin- (resp. -pyridin-)chlorid. } β

Die Verbindungen (1) u. (2) = α, sowie (3) u. (4) = β sind unter sich identisch. Beides, α und β, sind isomere Platopyridindiaminchloride.

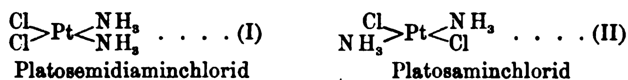
Diese Thatsachen sind mit der Formel von Blomstrand nicht in Einklang zu bringen. Allerdings für die Körper (1) und (2) genügt die Formel, (3) und (4) aber wären nach Blomstrand verschieden, wie folgt:



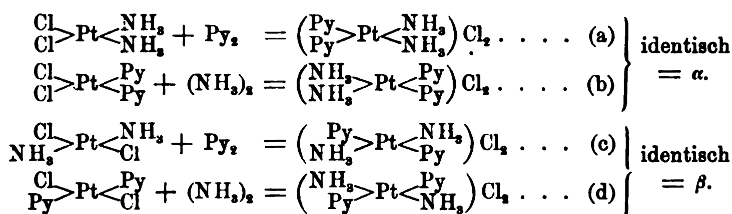
$$Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3-NH_3-Cl}{Cl} + Py_2 = Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3-NH_3-Cl}{Py-Py-Cl} \ldots (1)$$
$$Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{Py-Py-Cl}{Cl} + (NH_3)_2 = Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3-NH_3-Cl}{Py-Py-Cl} \ldots (2)$$
} identisch.

$$Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3-Cl}{NH_3-Cl} + Py_2 = Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3-Py-Cl}{NH_3-Py-Cl} \ldots (3)$$
$$Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{Py-Cl}{Py-Cl} + (NH_3)_2 = Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{Py-NH_3-Cl}{Py-NH_3-Cl} \ldots (4)$$
} verschieden.

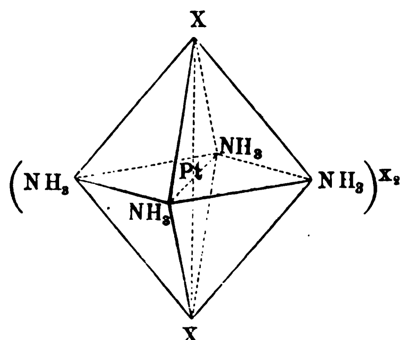
Jörgensen nimmt hier zur Annahme einer Umlagerung seine Zuflucht. Weiter hat er gefunden, dafs Verbindung α beim Erhitzen 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Pyridin verliert und in Platopyridinaminchlorid, $Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{Py-Cl}{NH_3-Cl}$, übergeht, dafs Verbindung β dagegen entweder 2 Mol. Ammoniak oder 2 Mol. Pyridin verliert und in ein Gemisch von Platosamin und Platopyridinchlorid übergeht: $Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{Py-Cl}{Py-Cl}$ und $Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3-Cl}{NH_3-Cl}$. Das Verhalten von α läfst sich nach Blomstrand erklären, das Verhalten von β dagegen nicht. Jörgensen erklärt dies mit einer zweiten Hypothese, dafs sich nämlich ein an Platin und ein an Chlor gebundenes basisches Molekül abspalte. Leicht ist jedoch die Erklärung nach Werner. Nehmen wir an, Semidiaminsalze entsprechen der Nachbarstellung, Aminsalze der Diagonalstellung, so ergiebt sich folgendes Bild:



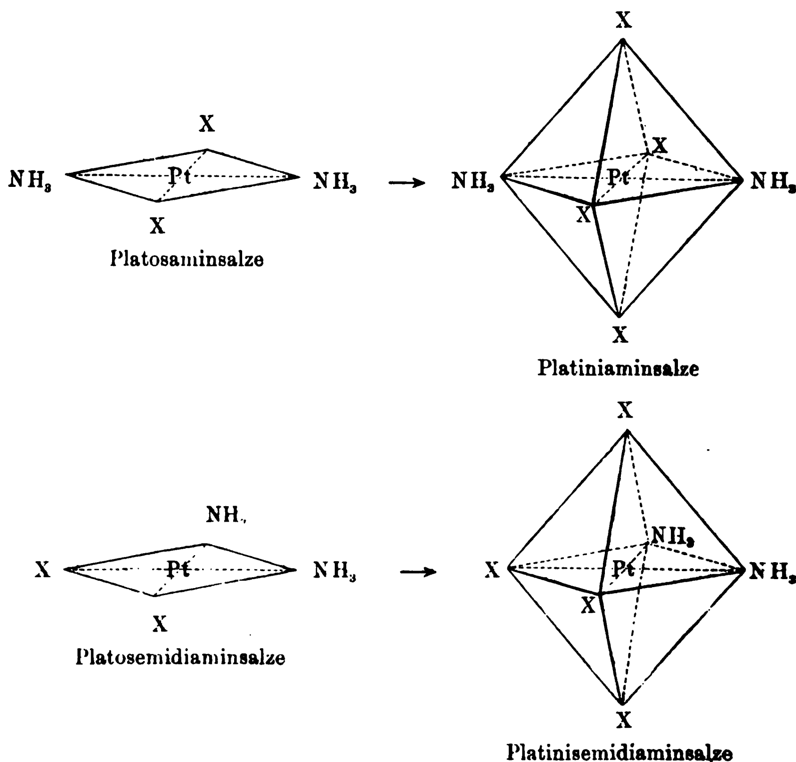
Addirt man zu (I) und zu (II) je 2 Mol. Ammoniak und je 2 Mol. Pyridin, so erhält man:



α und β sind unter sich verschieden, wie ersichtlich, gehen aber beide beim Erhitzen in Körper der Platosaminreihe $^{a}_{x}{>}Pt{<}^{x}_{a}$ über. Aus der Verbindung α kann in der That durch Abspaltung von Ammoniak und Pyridin der Körper $^{NH_3}_{Cl}{>}Pt{<}^{Cl}_{Py}$ entstehen. Aus der Verbindung β dagegen kann der Platosamintyp auf zweierlei Weise entstehen, entweder durch Verlust von 2 Mol. Ammoniak oder 2 Mol. Pyridin: $^{Py}_{Cl}{>}Pt{<}^{Cl}_{Py}$ oder $^{NH_3}_{Cl}{>}Pt{<}^{Cl}_{NH_3}$, Reactionen, die genau den Thatsachen entsprechen. Dafs die Platosaminsalze nicht etwa die Configuration $^{a}_{a}{>}Pt{<}^{x}_{x}$ haben, ergiebt sich daraus, dafs dann aus dem Körper $^{a}_{a}{>}Pt{<}^{b}_{b}$ *drei* verschiedene Platosaminsalze entstehen würden, je nachdem (1) 2a, (2) 2b, (3) a + b austreten. Diese geometrischen Isomerien bilden auch eine gute Erklärung der bei den Sulfosäuren und den Platosoxalsäuren bestehenden Isomerieverhältnisse, sowie derjenigen der entsprechenden Phosphinverbindungen. Diese geometrische Isomerie der Platinverbindungen ist also ein völliges Analogon zu derjenigen der Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen. Die geometrische Isomerie der sich vom vierwerthigen Platin ableitenden Verbindungen schliefst sich den obigen des zweiwerthigen Platins an. Die Platinidiaminverbindungen können ebenfalls in zwei Isomeren bestehen, je nachdem die beiden Säurereste in Axen- oder in Kantenstellung stehen. Bis jetzt ist erst eine Reihe bekannt, die aus den Platodiaminsalzen entstehen. Da für diese alle vier Ammoniakgruppen in einer Ebene angenommen werden mufsten, so sind die bis jetzt bekannten Platinidiaminsalze als



aufzufassen. Bei ungleichen Aminresten sind auch wieder Isomere zu erwarten, wie den Thatsachen entspricht. Ganz analog entwickeln sich aus den Platosaminsalzen die Platiniaminsalze und aus den Platosemidiaminsalzen die Platinisemidiaminsalze:



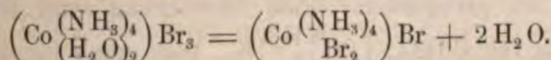
C. *Ursache der eigenthümlichen Constitution der anorganischen Verbindungen.* Zur Feststellung der Ursachen jener Configurationen geht Verfasser von Folgendem aus: Es hat sich gezeigt, dafs ein grundsätzlicher Unterschied besteht zwischen der Wirkungsweise der Moleküle H_2O, NH_3, Py etc. und derjenigen einwerthiger Radicale, wie Cl, NO_3, CN etc. Denken wir uns nun die sechs direct mit dem Metall verbundenen Complexe in einer Sphäre um das Metall gruppirt, in einer zweiten äufseren die übrigen Gruppen, so finden wir den allgemeinen Satz, dafs das Metallatom so viel einwerthige Radicale in der zweiten Sphäre festhalten kann, als die Differenz zwischen seiner Valenz und der der einwerthigen Gruppen der ersten Sphäre: demnach ist $Co(NH_3)_6$ dreiwerthig, $Co\begin{cases}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{cases}$ ist einwerthig u. s. f. Die Moleküle NH_3, H_2O u. s. w. haben also keinen directen Einflufs auf die Werthigkeit, sondern verlegen durch ihre Anwesenheit die Wirkungsstellen der Affinitätskraft des Metallatoms aus der ersten Sphäre in die entferntere zweite; gerade wie etwa in einer positiv geladenen Kugel sich auf der Innenseite des neutralen Mantels negative, aufsen positive Elektricität ansammelt, die sich vermehrt, wenn der Mantel selbst positiv geladen, und sich vermindert, wenn er negativ geladen wird. In wässeriger Lösung bilden nur die sechs Wassermoleküle einen solchen Mantel, der Ueberschufs an Wasser bildet einen weiteren u. s. f., so dafs schliefslich eine vollständige Trennung zwischen negativem und positivem Complex die Folge ist. Ganz anders wirken die einwerthigen Radicale, indem sie einerseits im Verein mit der Valenz des Metallatoms bestimmen, wie viel einwerthige Gruppen in der zweiten Sphäre gebunden werden können, andererseits nicht einzeln, sondern nur in ihrer Gesammtheit wirken können und so dem Metallatom einen specifischen Charakter geben. Die Zahl der Atomgruppen, welche auf diese Weise mit dem Metall sich zu einem einheitlichen Complex vereinen können, nennt Werner *Coordinationszahl* des Metalls. Bei sehr vielen Elementen beträgt diese Zahl 6, beim Kohlenstoff jedoch nur 4. Gewöhnlich sind Valenz- und Coordinationszahl verschieden, beim Kohlenstoff dagegen nicht, für Werner der Grund, dafs bis dahin beide Begriffe verwechselt wurden. So haben Bor und Stickstoff, obwohl sie dreiwerthig sind, die Coordinationszahl 4, die gemäfs den Typen MX_4, BFl_4' und NH_4', einwerthige Radicale bilden. Demnach sind die beiden Begriffe Valenzzahl und Coordinationszahl dahin zu definiren: „Die Valenzzahl giebt die Maximalzahl ein-

werthiger Atome an, welche ohne Mitwirken anderer Elemente direct mit dem Atom verbunden sein können, die Coordinationszahl die Maximalzahl der Atome und Gruppen, welche mit dem betreffenden Atom in directer Bindung stehen können." Die Stellen, in denen sich diese Radicale etc. befinden, sind die *Coordinationsstellen*. Ist eine dieser Stellen frei, so können zwei solcher Complexe zusammentreten, z. B. $B(CH_3)_3—NH_3$ u. a. m. Für die Stereochemie des Stickstoffs ergiebt sich daraus noch die specielle Folgerung, dafs, der Analogie entsprechend, die Coordinationsstellen wie beim Kohlenstoff sich an den Tetraëderecken befinden. *Ldt.*

A. Werner und A. Miolati. Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen [1]. — Anschliefsend an die von Werner bereits entwickelten Theorien über die Constitution anorganischer Verbindungen [2] wird auch der physikalische Beweis erbracht durch Bestimmung der Leitfähigkeit der als Ionen wirkenden Complexe. Die Theorie wird nochmals und zwar dieses Mal mehr nach der physikalischen Seite hin entwickelt, bevor zu den Experimenten übergegangen wird, die die Eigenschaften der Complexe resp. der Radicale, als Ionen zu wirken, beweisen sollen. Die Versuche wurden bei 25° nach der Methode Kohlrausch-Ostwald ausgeführt. Die Lösungen waren molekulare, d. h. es wurde immer das Molekulargewicht aufgelöst, so dafs aus den Resultaten sogleich die Anzahl Ionen abzuleiten war. Theoretisch ist in den Luteosalzen $M(NH_3)_6X_3$, sowie den daraus durch Eintritt von Wasser für Ammoniak gebildeten Roseo- und Tetraminroseosalzen $\left(M\begin{matrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{matrix}\right)X_3$ und $\left(M\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right)X_3$ immer die gleiche Leitfähigkeit, allerdings dem schwächeren positiven Charakter entsprechend etwas gemindert, zu erwarten; thatsächlich verhalten sich die Werthe für $v = 125$ $\mu = 343,8$ resp. 333,6 resp. 325,5; für $v = 250$ $\mu = 378,0$ resp. 365,4 resp. 354,8; für $v = 2000$ $\mu = 442,2$ resp. 436,4 resp. 417,4. Aendert man die Function der negativen Radicale, so mufs man auch zu veränderten Leitfähigkeitsgröfsen kommen. Die Resultate sind folgende: Theoretisch hat Bromopurpureokobaltbromid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Br\end{matrix}\right)Br_2$, nur noch zwei als Ionen wirkende Säureradicale, dementsprechend die Leitfähigkeit $\mu_{250} = 230,5$, $\mu_{2000} = 268,1$. Xanthokobaltbromid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ NO_2\end{matrix}\right)Br_2$, aus dem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 35—55. — [2]) Vorstehendes Referat.

Jodid durch wiederholtes Fällen mit Bromwasserstoff als kleine weingelbe Krystalle erhalten, zeigt für $v = 250$ den Werth 205,8, für $v = 2000$ den Werth 247,1. Die Leitfähigkeit hat sich also in beiden Fällen um etwa ein Drittel vermindert. Bei den Purpureosalzen jedoch, in denen ein Theil Ammoniak durch Wasser ersetzt ist, kam man zu abweichenden Resultaten. Bromotetraminpurpureokobaltbromid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)\\Br\end{matrix}\right)Br_2$, durch Zersetzen von Carbonatotetraminkobaltbromid mit Bromwasserstoff erhalten, löst sich anfangs mit violetter, dann mit rosa Farbe in Wasser. Die Leitfähigkeit nimmt beim Stehen der Lösung mit der Zeit zu. Der niedrigste Werth war $\mu = 282,3$. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde ändert sich die Leitfähigkeit der Lösung nicht mehr. Es ist dann $\mu_{125} = 320,4$ und $\mu_{2000} = 413,6$. Die im Wasser schliefslich vorhandene rosa Substanz hat also drei saure Ionen. Diese Erscheinung beruht darauf, dafs der Eintritt des Wassers in das Purpureoradical allmählich erfolgt, so dafs dieses durch die sauren Radicale jedesmal ionisirt wird. Die Hydratation bedingt also gleichzeitig auch eine Ionisation. Analoge Resultate lieferte Brompraseokobaltbromid, das aus Tetraminroseokobaltbromid durch Kochen mit Bromwasserstoff, bis der Niederschlag rein grün ist, dargestellt wurde, entsprechend der Gleichung:



$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Br_3 = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right)Br + 2\,H_2O.$$

Die Lösung des Salzes ist zunächst hellgrün, wird schnell mifsfarbig und schliefslich rosa. In Folge dessen waren auch die beobachteten Werthe keine constanten. Der niedrigste Werth war 190,6, der höchste 363,5. Es liegt also auch hier wieder Umwandlung des Praseosalzes in Tetraminroseosalz, also Ionisirung aller drei Radicale vor. Gut mit der Theorie übereinstimmende Werthe gab Carbonatotetraminkobaltbromid, $\left(Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Br$, das für μ_{125} den Werth 98,58, für μ_{2000} den Werth 111,8 lieferte. Nach der Theorie müssen Salze der Zusammensetzung $M'''\begin{matrix}A_3\\X_3\end{matrix}$ oder $M''\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}$ oder $M^{IV}\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}$ nicht leitend sein. Hexaminkobaltnitrit, $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$, zeigte die Leitfähigkeit $\mu_{250} = 6,71$.

Die Platinsalze zeigten alle die Eigenschaft, sich im Wasser

etwas zu dissociiren, wobei aber bald Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Auch konnte bei der Untersuchung die Frage der Isomerie des Platosamin- und Platosemidiaminchlorids, des Platiniamin- und Platinisemidiaminchlorids als eine geometrische im Sinne Werner's entschieden werden. Platosemidiaminchlorid zeigte $\mu_{1000} = 1,17$, das aber in Folge der Dissociation allmählich bis 21,87 stieg. Platosemidiaminchlorid leitet also nicht. Platosamin ist sehr schwer löslich, so dafs die Bestimmungen in der Wärme ausgeführt werden mufsten; auch so waren die Werthe für μ_{500} nur 22,61, für μ_{1000} 22,42, also trotz Dissociation sehr gering. Platodiaminchlorid dagegen theoretisch $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2$, hat dementsprechend $\mu_{1000} = 260,8$. Die erwarteten geringen Werthe zeigten auch Platiniaminchlorid und Platinisemidiaminchlorid; für erstes ist $\mu_{1000} = 3,52$, steigend bis 33,40; für letzteres $\mu_{1000} = 6,99$, steigend bis 20,52. Also auch hier ein Beweis für die geometrische Isomerie von $Pt{(NH_3)_2 \atop Cl_4}$. Theoretisch ist in dem Salz $\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_2}\right)K$ (Erdmann'sches Salz) nur ein Ion (positiv). μ_{250} wurde dementsprechend gefunden zu 92,71, $\mu_{2000} = 105,2$. Das Salz von Cossa, $\left(Pt{(NH_3)_3 \atop Cl_3}\right)K$, lieferte die Werthe $\mu_{250} = 101,3$, $\mu_{2000} = 111,2$. Diese Werthe sind also in voller Uebereinstimmung mit den für die Salze mit einem negativen Ion gefundenen. Eine Abweichung zeigt jedoch das andere Salz von Cossa, $\left(Pt{NH_3 \atop Cl_5}\right)K$. Dies ergab für v_{125}, sofort gemessen, $\mu = 108,5$; die Leitfähigkeit nimmt aber bedeutend zu und wird nach sechs Stunden constant bei $\mu = 211,8$. Es tritt also wohl Zerfall des negativen Ions $\left(Pt{Cl_5 \atop NH_3}\right)$ ein. Ferner wurde die Leitfähigkeit untersucht in dem Salz von Drechsel, das nach der Theorie vier Chlorionen haben sollte: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Die Leitfähigkeit war dementsprechend $\mu_{250} = 432,5$ und $\mu_{2000} = 553,5$. Platinidiaminchlorid zeigte, der Constitution $\left(Pt{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)Cl_2$ entsprechend, nur die Leitfähigkeit $\mu_{2000} = 240,6$, Kaliumplatochlorid, $(PtCl_4)K_2$, für $\mu_{2000} = 279,3$, Kaliumplatinchlorid hat die Werthe für $\mu_{1024} = 256,8$. Alle Werthe stimmen also mit der theoretischen Annahme überein und bilden eine gute Stütze der Werner'schen Auffassung von der Constitution anorganischer Verbindungen und seiner Auffassung von der *Coordinationszahl* der Atome. *Ldt.*

S. M. Jörgensen. Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen[1]. — Im Eingang seiner Arbeit wendet sich Jörgensen ausführlich gegen die von Werner[2] aufgestellten Theorien über die Configuration der Metallammoniaksalze. Werner habe seine Auffassung der Constitution falsch gedeutet, und die beiden Beispiele, die er für den wichtigsten Punkt seiner Theorie, „dafs nämlich Verbindungen der Form $M^{(NH_3)_3}_{X_3}$ neutral seien und sein müfsten", anführte, seien nicht stichhaltig. Das eine nämlich, das Triaminiridiumchlorid, ist deshalb nicht stichhaltig, weil seine Eigenschaft, gegen Schwefelsäure beständig zu sein, keineswegs für seine Neutralität spricht. Dies Reagens sei überhaupt sehr unsicher; auch Salze, wie $Rh(NO_2)_6Na_3$, das doch unbedingt als dreiwerthige Base aufzufassen sei, könne mit Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt werden, ehe salpetrige Säure frei werde. Das zweite Beispiel, das Erdmann'sche salpetrigsaure Triaminkobaltoxyd, ist viel zu unsicher bestimmt, als dafs es als Beispiel für eine ganz neue Theorie heranzuziehen ist. Da es beim Kochen von Dichrokobaltchlorid mit Natriumnitrit entsteht, mufs es eine analoge Constitution besitzen wie das Dichrosalz. Aus dessen kalter frisch bereiteter Lösung fällt aber auf Zusatz von Silbernitrat alles Chlor als Chlorsilber. Es ist also nicht anzunehmen, dafs es eine der Werner'schen Auffassung entsprechende Constitution hat. Auch die Behauptung, das Kaliumdiaminkobaltnitrit von Erdmann liefse sich nach der älteren Theorie nicht erklären, sei unbegründet, wie die Ergebnisse dieser Abhandlung beweisen. — 1. *Croceokobaltsalze und eine mit denselben isomere Salzreihe.* Verfasser konnte nach dem Verfahren von Gibbs kein Croceokobaltsulfat, noch nach Erdmann Triaminkobaltnitrit darstellen. Er fand ein gutes Verfahren, ausgehend vom Xanthokobaltchlorid, das nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren leicht aus Chloropurpureokobaltchlorid bereitet wird. Man erwärmt 5 g Xanthochlorid, 10 g Natriumnitrit, 75 ccm Wasser und 20 ccm 30 proc. Essigsäure fünf bis sechs Stunden auf dem Wasserbade. Dann giebt man noch 50 ccm heifses Wasser und 20 ccm Ammoniumsulfatlösung zu, worauf nach Erkalten schwer lösliches, tetragonales Croceosulfat ausfällt. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure in diesem Salz wurde das Filtrat von ausgefälltem Kobalthydroxyd mit Permanganatlösung versetzt, angesäuert und mit Ammonoxalat entfärbt. Dann wurde erwärmt und zurücktitrirt.

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 5, 147—196. — [2] Siehe vorherg. Referat.

Aus dem Sulfat wurde durch Kochen mit dem entsprechenden Baryumsalz und etwas Essigsäure leicht das Nitrat und das Chlorid dargestellt. Durch die leichte Darstellung der Croceosalze konnte nun bewiesen werden, dafs die Tetraminroseosalze von Gibbs[1]) nicht in Croceosalze, sondern in diesen isomere, von Jörgensen Flavosalze benannte Körper übergehen. Das erste dieser Salze, *Flavokobaltnitrat*, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.NO_3$, wurde aus Carbonatotetraminkobaltnitrat in schwach salpetersaurer Lösung durch Zusatz von Nitrit dargestellt. Man erwärmt, bis die Lösung tief braungelb geworden und giebt abermals verdünnte salpetersaure Lösung zu. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Wasser mit etwas Essigsäure umkrystallisirt. Flavonitrat enthält kein Krystallwasser, ist in 33 Thln. kaltem Wasser löslich und hat im Vergleich mit Croceonitrat folgende Reactionen:

	Salpetersäure	Salzsäure	Ammonsulfat	Kaliumbijodid	Natriumdithionat
Flavonitrat	Gelbbraune Nadeln, Winkel 60°	Keine Fällung	Gelbe, tetragonale Prismen	Schwarze Nadeln, verdünnte Lösungen keine Fällungen	Gelbbraune Nadeln sofort
Croceonitrat	Beim Stehen ähnliche Nadeln, Winkel 53°	Keine Fällung	Gelbe, tetragonale Tafeln nach einigem Stehen	Verdünnte Lösungen, zinnoberähnlicher Niederschlag	Nach Stehen dunkelgelbe Krystalle

	Natriumgoldchlorid	Kaliumplatinchlorid	Natriumplatinchlorid	Fluorsiliciumwasserstoff	Kaliumchromat
Flavonitrat	Braungelber Niederschlag	Gelbbraune, rhombische Tafeln	Gelbbraune Nadeln	Gelbbraune, rhombische Tafeln	Gelbe Nadeln
Croceonitrat	Hellgelbe, seidenglänzende Nadeln	Nach Stehen chamois Krystallblättchen	Kalt: keine Fällung, warm: gelbe Nadeln	Keine Fällung	Gelbe, quadratische Tafeln

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 300.

	Kaliumdichromat	Ammoniumoxalat	Festes Kaliumjodid
Flavonitrat	Orangegelbe Blättchen	Gelbbraune Octaeder	Orangegelbe Nadeln
Croceonitrat	Orangegelbe Nadeln	Keine Fällung	Orangegelbe Octaeder

Flavo- und Croceosalze sind Tetraminsalze. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, anfangs roth, dann violett und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich allmählich grünes Praseochlorid vollständig aus. Ein Uebergang von einem Salz in das andere wurde nicht gefunden; nur indirect, da beide Salze mittelst Kochen mit Salmiak in Xanthosalze übergehen und diese mit salpetriger Säure Croceosalze bilden. Dargestellt wurde ferner ein *Flavokobaltdinitrat*, $(NO_2)_2 . Co(NH_3)_4 . NO_3 . HNO_3$. Dasselbe entsteht bei der Darstellung des neutralen Nitrats als gelbbraune Tafeln, die durch Wasser und Alkohol rasch zum neutralen Salz zersetzt werden. Das *Sulfat*, mittelst Ammonsulfat aus dem Nitrat erhalten, bildet braungelbe, tetragonale Prismen und ist wasserfrei. Das *Chromat*, $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2 CrO_4$, durch Fällung mittelst Kaliumchromat, gelbe, wasserfreie Nadeln. Das *Dichromat*, orangegelbe Nadeln, die in der Mutterlösung bald in gelbbraune Prismen übergehen. *Flavokobaltplatinchlorür*, mit Kaliumplatinchlorür aus der Nitratlösung gefällt, gelber Niederschlag, in 50 proc. Alkohol etwas löslich. Das Chloroplatinat bildet wasserfreie, gelbbraune Nadeln. Das Flavokobaltgoldchlorid, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4 . AuCl_4$, braungelbe Krystalle, leichter löslich als die Platinsalze, selbst in absolutem Alkohol etwas löslich (umgekehrt wie in der Croceoreihe). — 2. *Darstellung von Xanthokobaltsalzen und eine isomere Salzreihe.* Die Darstellung geschieht wie folgt: 10 g Chloropurpureokobaltchlorid werden in 150 ccm Wasser und 25 ccm 10 proc. Ammoniak gelöst, abgekühlt, mit Salzsäure genau neutralisirt und mit 10 g Nitrit versetzt, das sich ohne Reaction löst. Auf Zusatz von 10 ccm halbverdünnter Salzsäure wird alles Kobalt als chamois Niederschlag gefällt; man filtrirt, wäscht mit Alkohol und trocknet an der Luft. Beim Stehenlassen oder Erwärmen für sich oder mit Wasser geht es in das Xanthosalz über. Zu diesem Zweck wird das Salz mit Wasser und etwas Ammoniak erwärmt und nach Abkühlen mit Salzsäure gefällt. Das Xanthosalz fällt dann fast quantitativ aus. Eine 2 proc. Xanthochloridlösung zeigt folgende Reactionen: Mit Salpetersäure vollständige Fällung von orange-

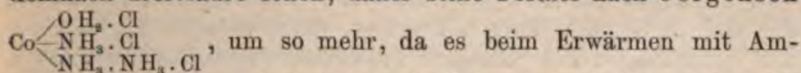
gelben Octaëdern; mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure desgleichen; $^1/_4$ norm. Jodkaliumlösung: keine Fällung; festes Salz dagegen erzeugt dunkelgelbe Octaëder. Kaliumplatinchlorür chamois Fällung. Aehnliche gelbe Niederschläge erzeugen Quecksilberchlorid, Kaliummono- und -dichromat, Ammonoxalat etc., Kaliumferrocyanid erzeugt rothe Fällung; Kaliumbijodid cantharidengrünen Niederschlag. *Saures Xanthokobaltsulfat*, $4\,NO_2 . Co(NH_3)_5 . SO_4$, $3\,H_2SO_4$, gelbe Nadeln; aus der Chloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Alkohol ausgefällt. Wird mit Schwefelsäure und Alkohol gewaschen. Das *normale Sulfat* wird aus dem vorhergehenden leicht durch öfteres Waschen mit Alkohol erhalten. Aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Gelbe Prismen. Das chamoisrothe Zwischenproduct bei der Xanthokobaltchloriddarstellung wird vorläufig *Nitritokobaltchlorid* genannt. Es ist schwerer löslich als Xanthosalz, die Lösung ist röthlich, nicht gelb und liefert mit den meisten Reagentien rothe Niederschläge, während die entsprechenden Xanthoniederschläge gelb sind. Ein Roseosalz ist es nicht, weil es wasserfrei ist und ohne Gewichtsveränderung in Xanthosalz übergeht. Es verhält sich eher wie ein Purpureosalz, da wohl die Chloratome, nicht aber die Nitrogruppen reactionsfähig sind. Vielleicht ist die Nitrogruppe keine echte, sondern O.NO, während die Xanthosalze echte Nitropurpureosalze sind. — 3. *Verbindungen der allgemeinen Formel* $\overset{III}{M} . (NH_3)_3 X_3$. Diese Untersuchungen geschehen zur Materialsammlung gegen Werner's Theorie, nach welcher die Verbindungen $M{(NH_3)_3 \atop X_3}$ neutrale Körper sind. *Zwei isomere Verbindungen*, $Rh . (NH_3)_3 Cl_3$. *Luteorhodium-Rhodiumchlorid*, $Rh(NH_3)_6 Cl_3$, $RhCl_3$. Wird Luteorhodiumchlorid mit verdünnter Salzsäure gekocht und mit Natriumrhodiumchloridlösung versetzt, so scheidet sich das Salz in blafsrothen Krystallen ab. Wird von Schwefelsäure nicht angegriffen, selbst beim kurzen Erhitzen. *Chloropurpureorhodium-Rhodiumchlorid*, $3\,Cl . Rh(NH_3)_5 Cl_2$, $2\,RhCl_3$. Durch Fällung von Chloropurpureorhodiumchlorid mit Natriumrhodiumchlorid als blafsrothe Krystalle. Ebenfalls durch Schwefelsäure nicht angegriffen. — *Acht isomere Verbindungen*, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$. Xanthokobalt-Kobaltidnitrit glaubt Gibbs[1]) dargestellt zu haben aus Nitratropurpureokobaltnitrat und Natriumkobaltidnitrit. Das Salz ist aber *Nitratopurpureokobalt-Kobaltidnitrit*, $[NO_3 . Co . (NO_3)_5]_3 . [Co(NO_2)_6]_2$, $2\,H_2O$, das unter dem Einflufs der Reagentien in

[1]) Am. Acad. Proc. 10, 11; 11, 8, 31, 35.

Xanthosalz übergegangen ist. Abgesehen von der Analyse ist die qualitative Probe mit Thalliumsulfat beweisend, das eine scharlachrothe Thalliumkobaltidnitritfällung erzeugt, während die Lösung Nitratopurpureokobaltsulfat enthält, das auf Natriumdithionatzusatz als Nitratopurpureodithionat quantitativ gefällt wird. Beim Erwärmen mit Wasser geht das ursprüngliche Salz in Xanthosalz über. Alle acht Isomere sind von dem Erdmann'schen Salz verschieden. Die Kobaltidnitritlösung wurde aus Kobaltchlorid, Natriumnitrit und Essigsäure dargestellt und zwar neutral. Luteochlorid, mit dieser Lösung gefällt, ergiebt gelben Niederschlag von: 1. *Luteokobalt-Kobaltidnitrit*, $Co(NH_3)_6 . (NO_2)_6 Co$. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Das feste Salz wird beim Schütteln mit Thalliumsulfat roth; beim Stehenlassen mit Salzsäure geht es unter NO_2-Entwickelung theilweise in Lösung, der Rückstand ist Luteosalz. 2. *Xanthokobalt-Kobaltidnitrit*, $[NO_2 . Co(NH_3)_5]_3 . [Co(NO_2)_6]_2$. Auf gleiche Weise aus Xanthochlorid erhalten. Gelbe Nadeln, in Wasser etwas mehr löslich. Mit Thalliumsulfat und mit Salzsäure analoge Reactionen. 3. *Croceokobalt-Kobaltidnitrit*, $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_3 . (NO_2)_6 Co$. Orangerothe, rhombische Tafeln. Die kalte, wässerige Lösung giebt mit Kaliumbijodid Croceoperjodid und mit Natriumgoldchlorid hellgelbe Nadeln. Kaliumchromat erzeugt gelben Niederschlag von tetragonalen Tafeln. 4. *Flavokobalt-Kobaltidnitrit*, $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_3 . (NO_2)_6 . Co$, $2 H_2O$. Aus Flavonitratlösung gefällt, goldfarbene, rhombische Tafeln. Giebt die Reactionen der Flavosalze. 5. *Luteokobalt-Diaminkobaltnitrit*, $Co(NH_3)_6 . [(NO_2)_2(NH_3)_2 . Co(NO_2)_2]_3$. Luteochlorid und Kalium-Diaminkobaltnitrit liefert orangegelbe Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Mit Ammonnitrat geschüttelt, giebt die Lösung die charakteristische Silberfällung des Diaminsalzes. Verdünnte Salzsäure nimmt allmählich unter Rothfärbung das Diaminnitrit auf und Luteosalz bleibt zurück. 6. *Xanthokobalt-Diaminkobaltnitrit*, $[NO_2 . Co(NH_3)_5] . [(NO_2)_2(NH_3)_2Co(NO_2)_2]_2$. Analog aus Xanthochlorid erhalten, orangegelbe Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Mit Ammonnitrat behandelt, giebt die entstehende Lösung mit Silber Erdmann's Silbersalz. Beim Behandeln mit Salzsäure bleibt Xanthochlorid im Rückstande. 7. *Croceokobalt-Diaminkobaltnitrit*, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4 . (NO_2)_2(NH_3)_2 . Co . (NO_2)_2$. Aus heifser Croceochloridlösung orangegelbe Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Die Lösung giebt mit Kaliumbijodid rothes Perjodid in Prismen. Mit Kaliumgoldchlorid und Kaliumchromat nur sehr undeutliche Reactionen, da das

Salz zu wenig löslich ist. Beim Stehenlassen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich eine rothbraune Lösung, der Rückstand davon ist Croceosalz. 8. *Flavokobalt-Diaminkobaltnitrit*, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4 . (NO_2)_2 . (NH_3)_2 . Co . (NO_2)_2$. Krystallisirt in gelbbraunen Krystallen, die sehr verschiedene Formen zeigen, die sich scheinbar regellos bilden. Die schwach essigsaure Lösung giebt mit Silbernitrat die charakteristische Silberfällung. Beim Behandeln mit Salpetersäure wird es ebenfalls rasch zersetzt und es bildet sich Flavonitrat zurück. Dieses Doppelsalz kann sowohl aus Diaminkobaltnitrit ohne Flavosalze, als auch aus Flavosalzen ohne Diaminkobaltnitrit dargestellt werden: Versetzt man Ammonium- oder Kaliumdiaminkobaltnitrit mit 20proc. Ammoniak, kocht auf und säuert mit Essigsäure an, so scheiden sich beim Abkühlen gelbbraune, rhombische Tafeln von dem Doppelsalz ab. In der Kälte scheidet sich auf ähnliche Weise das Xantho-Doppelsalz ab. Wird andererseits Flavokobaltnitrat mit festem Natriumnitrit, Wasser und etwas Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so fällt beim Erkalten ebenfalls das braungelbe Doppelsalz nieder. Aufser der Analyse sprechen alle Reactionen dafür, dafs die Xantho-Doppelsalze vorliegen. — *Triaminkobaltsalze.* Früher wurde gefunden, dafs eine ammoniakalische, mit Ammonnitrat versetzte Lösung von Kobaltnitrat sich an der Luft oxydirt zu zwei Ammoniaksalzen, von denen das eine Vortmann's Anhydroxykobaltiaknitrat, das andere wahrscheinlich Nitratotriaminkobaltnitrat ist. Letzteres, das Ausgangsproduct zur Darstellung von Dichrokobaltchlorid, wird folgendermafsen dargestellt: Eine neutrale Lösung von Kobaltnitrat wird mit Ammonnitrat versetzt, das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt und durch einen Luftstrom zwei Tage lang oxydirt, bis alles Ammoniak verschwunden ist und das Gemisch einen schwarzen, dicken Brei bildet, der hauptsächlich Anhydroxykobaltiaknitrat ist. Man säuert mit Salpetersäure an, filtrirt und wäscht. Das Salz wird in verdünnter, heifser Salpetersäure gelöst und krystallisirt daraus in schwarzen, glänzenden Nadeln. Die rothen Filtrate werden concentrirt und beim Erkalten scheidet sich daraus Nitratopurpureokobaltnitrat ab. Die violetten Filtrate hiervon werden fast zur Trockne gedampft und mit Salpetersäure ausgezogen. Der Rückstand besteht aus Triaminkobaltnitrat, rothviolette Prismen. Das Salz ist nach dem Waschen mit Alkohol sehr rein. In kaltem Wasser unlöslich, geht aber beim Erwärmen mit Wasser in ein wasserhaltiges, lösliches über, Vortmann's Hexaminkobaltnitrat, das aber nach Jörgensen nur 3 Mol. Wasser enthält, die bei 100° entweichen.

Läfst man Nitratotriaminnitrat mit 5 Thln. Wasser 24 Stunden stehen und versetzt mit concentrirter Salzsäure, so scheiden sich nach abermals 24 Stunden schwarze Krystalle von Dichrochlorid ab. Man kann auch das Ausgangssalz in Schwefelsäure lösen, mit Salzsäure versetzen, stehen lassen, den pulverigen Niederschlag abfiltriren, mit concentrirter Salzsäure waschen und dann mit verdünnter versetzen. Dabei setzt sich das Pulver in schwarze Krystalle des Dichrokobaltchlorids um. Das Salz wird mit absolutem Alkohol gewaschen. Ausbeute ist gut. Neben den schwarzen Prismen bilden sich rothe Tafeln, die durch Auflösen des Gemisches in Wasser leicht zu entfernen sind, wobei die rothen Tafeln zurückbleiben. Ihre Zusammensetzung konnte nicht bestimmt werden. Schwefelsäure entwickelt Salzsäure, Silbernitrat fällt alles Chlor. Beim Erhitzen verliert das Salz an Gewicht, ohne constant zu werden, wird grün und unlöslich in Wasser. Natriumplatinchlorid scheidet ein Platinchloriddoppelsalz aus, rothbraune Tafeln, die in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich sind. Das Dichrochlorid hat demnach drei saure Ionen; daher seine Formel nach Jörgensen



, um so mehr, da es beim Erwärmen mit Ammoniak ein Roseo-, kein Luteosalz liefert. Auch hat es fast die gleichen Reactionen wie Roseonitrat, aufser mit Kaliumgoldchlorid, wobei ersteres einen gelbbraunen, letzteres einen rothbraunen Niederschlag liefert. — *Nitrotriaminkobaltnitrit*, $NO_2 . Co . (NH_3)_3 (NO_2)_2$, von Erdmann zuerst gefunden, wird aus Dichrochlorid oder aus Nitratotriaminkobaltnitrat dargestellt: letzteres wird in Wasser gelöst, mit Nitrit versetzt, mit etwas Essigsäure angesäuert und abgekühlt. Dann scheidet sich Triaminnitrit reichlich aus. Man krystallisirt aus Wasser um und erhält so bräunlichgelbe, rhombische Tafeln. Aus Dichrochlorid erhält man es auf dem gleichen Wege. Dagegen gelang es nicht, das Salz nach Erdmann's Verfahren [1]) darzustellen, ebenso wenig nach dem von Gibbs. Hierbei wurde immer Diaminnitrit erhalten. Die lauwarme Lösung des Triaminnitrits giebt mit Silbernitrat, Kaliumchromat etc. keine Fällung, färbt sich nicht roth mit Thalliumsulfat. Wie das Triaminnitrat, geht es beim längeren Erwärmen mit Salmiak in Xanthochlorid über, woraus folgt, dafs zwei NO_2-Gruppen anders gebunden sind als die dritte. Demnach ist die Constitution als $Co \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_3 . NO_2 \\ NH_3 . NH_3 . NO_2 \end{array}$ aufzufassen. Wie es sich aus dem

[1]) J. pr. Chem. 97, 412.

Dichrochlorid bildet, so bildet sich umgekehrt dieses aus jenem, wenn man es mit concentrirter Salzsäure erhitzt und dann erkalten läfst. — 4. *Ueber ein Chloronitrotetraminkobaltchlorid.* — Bei der Darstellung des Triaminkobaltnitrits wird ein gelbes, schwer lösliches Nitrit als Nebenproduct erhalten. Es reagirt weder mit Thalliumsulfat, noch mit Silbernitrat. Nach Analysen hat es die Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_7(NO_2)_6$. Es ist wohl ein Doppelsalz von Triamin- und Tetraminkobaltnitrit, denn es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother, allmählich violett werdender Farbe und concentrirte Salzsäure scheidet daraus Praseochlorid aus. Kaliumbijodid fällt rothes Croceoperjodid. Beim Erwärmen mit Salmiaklösung giebt das Nitrit ein Filtrat, das Croceochlorid enthält. Mit Salpetersäure bildet sich ein Rückstand von Croceosalz. Wird das gelbe, trockene Nitrit mit concentrirter Salzsäure über offener Flamme erhitzt, so erstarrt alles zu einem bräunlichen Krystallbrei. Saugt man diesen ab, wäscht mit Salzsäure und Alkohol aus, krystallisirt aus salzsaurem Wasser um, so bildet das Salz bräunlichrothe, seidenglänzende Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit rother, dann violetter Farbe lösen und beim Zusatz von Salzsäure Praseosalz abscheiden. Demnach liegt ein Tetraminsalz vor, das Chloronitrotetraminchlorid, $(NO_2)Cl.Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl$, das erste bekannte Salz mit zwei verschiedenen negativen Radicalen am Kobalt gebunden. Das Salz löst sich mit braunrother, bald gelb werdender Farbe in Wasser, wahrscheinlich unter Bildung eines Roseosalzes, so dafs sich das Chlor nicht durch Silber fällen läfst. Dasselbe Salz entsteht auch durch Kochen von Croceonitrat mit concentrirter Salzsäure, so dafs also hierbei nur eine Nitrogruppe gegen Chlor ausgetauscht wird, während bei den Flavosalzen auf diese Weise beide Nitrogruppen eliminirt werden. In beiden Salzreihen sind beide Nitrogruppen am Kobalt; es ist daher anzunehmen, dafs die Valenzen des Kobalts verschiedenwerthig sind. *Ldt.*

Arthur Rosenheim. Ueber die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren (I. Mittheilung). Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure[1]). — Die Erscheinungen, dafs Lösungen organischer Säuren bei Gegenwart von anorganischen Metallsäuren ihre physikalischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, Drehungsvermögen, gänzlich ändern, sind schon lange bekannt, ohne dafs ihrer Ursache, wahrscheinlich die Bildung condensirter Verbin-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 352—373.

dungen beider, nachgeforscht wurde. Verfasser stellte sich die Aufgabe, 1. festzustellen, auf welche organischen Säuren und wie wirken anorganische Metallsäuren? 2. die hierbei entstehenden Körper nach Möglichkeit zu isoliren. — Zuerst wurde untersucht, welche organischen Säuren überhaupt hierzu fähig sind. Von Metallsäuren wurden angewandt Wolfram- und Molybdänsäure. Einbasische Säuren reagiren nicht; zweibasische, sowie Oxysäuren lösen die genannten Metallsäuren, wenn sie die OH-Gruppe in α- bezw. o-Stellung haben. *Wolframsäure* wird von *Oxalsäure* zunächst klar gelöst, bei weiterem Zufügen tritt milchige Trübung ein, die auch durch Kochen nicht zu entfernen ist. Die Lösung ist eine colloidale. Verbindungen waren nicht zu isoliren, da die Lösung beim Eindampfen erst Oxalsäure, dann Wolframsäure abschied. Dagegen führten Versuche mit neutralem Kaliumoxalat zu bestimmten Ergebnissen. Hier schlug sich die Trübung nieder und aus der klaren Lösung schieden sich kleine weifse Tafeln ab von der Zusammensetzung $K_2OWO_3C_2O_3 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser, unzersetzt daraus umzukrystallisiren und durch starke Säuren zerstörbar. Da der Körper weder die Reactionen der sauren Wolframate noch der sauren Oxalate (Reduction der Vanadinsäure) zeigt, so hat man Grund, seine Constitution aufzufassen als $KOOC—COO—WO_2—OK + H_2O$, indem die Wolframsäure dem neutralen Oxalate Basis entzog unter Bildung von Bioxalat und Biwolframat, woraus sofort obiger Körper entstand. Synthetisch liefs sich diese Verbindung erhalten, wenn 1 Mol. Monokaliumoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat und 2 Mol. Wolframsäure gekocht wurde. Analoge Versuche mit Natriumoxalat führten zu entsprechenden Resultaten. Es wurde erhalten der Körper $Na_2OWO_3C_2O_3 + 3H_2O$, der, im Uebrigen gleich, sich nur durch grofse Löslichkeit vom Kalisalz unterschied. Bei sauren Oxalaten verliefen die Versuche nicht so glatt. Als charakteristisch bildeten sich hier seidenglänzende, asbestartige Krystallnadeln, die diesen Habitus nur so lange behielten, als sie noch wolframhaltig waren. Sie zeigten die Zusammensetzung $x(K_2O2C_2O_3) + y(K_2O2WO_3)$. $(x > y)$. Nach den Reactionen lagen aber nur Mischungen vor. — Auf *Molybdänsäure* wirken *Oxalsäure* bezw. *Oxalate* folgendermafsen ein. Oxalsäure bildet beim Absättigen mit Molydänsäure, Eindampfen und Aufnehmen mit etwas Salpetersäure die Péchard'sche[1]) Säure von der Zusammensetzung $C_2H_2O_4MoO_3 + 2H_2O$, der nach ihrer Vanadinreaction die Con-

[1]) Compt. rend. 108, 1052.

stitution $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>MoO_2 + 3H_2O$ zukommt. Daraus erklärt sich auch das Verhalten der Substanz im Sonnenlichte, wobei sie blau wird, um dann wieder farblos zu werden. Dies würde auf eine innere Umwandlung in Carbonat zurückzuführen sein. Neutrales Ammonoxalat bildet mit Molybdänsäure zwei Körper, einen schwer löslichen, weifse Krusten bildenden, und einen leicht löslichen in glänzenden Nadeln. Ersterer zersetzt sich beim Umkrystallisiren, letzterer ist beständig. Die Nadeln haben die Zusammensetzung $(NH_4)_2OMoO_3C_2O_3 + H_2O$ und die Constitution $\begin{matrix} COO-MoO_2-ONH_4 \\ | \\ COONH_2 \end{matrix} + H_2O$. Die Krusten sind $(NH_4)_2O2MoO_3C_2O_3$ und der Constitution nach $\begin{matrix} COO-MoO_2-ONH_4 \\ | \\ COO-MoO_2-ONH_4 \end{matrix}$. Daraus erklärt sich auch die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung. — Neutrales Kaliumoxalat bildet nur dann ein Oxalmolybdat der Zusammensetzung $K_2OMoO_3C_2O_3 + H_2O$, wenn das Oxalat nicht im Ueberschufs angewandt wird, sonst entsteht Trimolybdat. Auch die zweite Verbindung, $K_2O2MoO_3C_2O_3$, konnte nur synthetisch erhalten werden. Natriumoxalat lieferte zu lösliche Verbindungen. Es konnte nur ein gemischtes Salz, $Na_2O(NH_4)_2O2MoO_3 2C_2O_3 + 4H_2O$, erhalten werden. Die sauren Oxalate lieferten im Gegensatz zur Wolframsäure ebenfalls wohl charakterisirte Verbindungen. Saures Ammonoxalat führt zu schwer löslichen Krusten, $(NH_4)_2O 2MoO_3 2C_2O_3 + 3H_2O$, von der Constitution $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COOMoO_2-OH \end{matrix} + H_2O$. Das entsprechende Kalisalz, $K_2O 2MoO_3 2C_2O_3 + 3H_2O$, wurde ebenfalls erhalten; das Natronsalz nicht. — Mit *Vanadinsäure* reagiren neutrale *Alkalioxalate* derart, dafs aus den tiefgelben Lösungen erst rothe, saure Vanadate, sodann grofse, gelbe Prismen der Oxalvanadate auskrystallisiren. Da beide gleich schwer löslich sind, so sind sie nur mechanisch zu trennen. Das Ammonsalz hatte die Zusammensetzung $3(NH_4)_2OV_2O_5 4C_2O_3 + 4H_2O$, das Kalisalz und ebenso das Natronsalz die analoge. Die Constitution ist als $\begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix}\!>V_2O_2 \equiv (OOC-COOR)_4 + xH_2O$ aufzufassen, da normales Vanadat in der Verbindung nicht vorhanden sein kann wegen seiner gelben Farbe. Auch synthetisch wurden die Salze dargestellt aus 1 Mol.

normalem Vanadat + 4 Mol. saurem Oxalat. Ein Ueberschufs von Oxalat bewirkt sofort Reduction der Vanadinsäure. Die Einwirkung ist also analog der von Wolfram- und Molybdänsäure. — Die Säuren reagiren also um so leichter auf einander, je verschiedener ihre Avidität ist, also nur stärkere organische und schwächere anorganische Säuren. Ferner erweist sich die Molybdänsäure schwächer als die Wolframsäure, da erstere allein mit Oxalsäure eine Verbindung, die Péchard'sche Oxalmolybdänsäure, bilden kann, letztere dagegen nur mit neutralen Oxalaten reagiren kann, indem sie ihnen Basis entzieht, sich dadurch schwächt und dann mit dem Oxalrest reagirt. Während nur 1 Mol. Wolframsäure einzuführen war, bildete sich eine Verbindung mit 2 Mol. Molybdänsäure. Diese Verbindungen sind alle als „condensirte" Verbindungen in Friedheim'schem Sinne aufzufassen. *Ldt.*

Natrium, Kalium.

J. Stoerck. Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien [1]). D. R.-P. Nr. 68335. — Um die Schmelze leichtflüssiger zu machen, wird ein Zusatz von 20 bis 25 Proc. Fluoralkalien empfohlen. Daran schliefst sich eine eingehende Beschreibung von Apparaten zur Ausführung dieser Elektrolysen. *Bs.*

W. Borchers. Neue Apparate für die elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle [2]). — Verfasser behandelt die Abscheidung der Alkali- und Erdalkalimetalle aus ihren geschmolzenen Salzen, discutirt eingehend die Gründe für den mangelhaften Nutzeffect der bisher verwandten Methoden und beschreibt einige Apparate, welche dieselben nach Möglichkeit zu vermeiden suchen. *Bs.*

Von H. C. Bull [3]) wird ein verbessertes Verfahren und ein verbesserter Apparat zur Gewinnung von Natrium, Kalium und ähnlichen Metallen durch Elektrolyse angegeben. In den oberen Theil der Chloridschmelze, die sich in einem bedeckten gufseisernen Gefäfse befindet, taucht eine innen mit Porcellan ausgelegte Scheidewand, um die Wiedervereinigung der elektrolytisch geschiedenen Producte zu verhindern. *Ps.*

A. Joannis. Action de l'oxygène sur le sodammonium et le potassammonium [4]). — Läfst man reinen und vollständig trockenen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 356—358. — [2]) Daselbst, S. 486—488. — [3]) Engl. Pat. Nr. 10735 vom 7. Juni 1892; Chem. Soc. Ind. J. 12, 697. — [4]) Compt. rend. 116, 1370—1373.

Sauerstoff durch eine Lösung von Natrium- oder Kaliumammonium in flüssig gemachten und auf ungefähr — 50° gehaltenen Ammoniak gehen, so wird der Sauerstoff ziemlich schnell absorbirt. Die Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt war, anfangs eine braunrothe Farbe hatte, wird dunkelblau und dann mehr und mehr heller blau in dem Mafse, als das Alkaliammonium verschwindet. Wenn man vorsichtig zu Werke geht, so kann man vollständige Farblosigkeit der Lösung dieser Ammoniumverbindungen, sowie die Umwandlung derselben in einen gelatinösen, thonerdeartigen Niederschlag erreichen, der in dem flüssigen Ammoniak suspendirt ist. Der bei der Einwirkung von Sauerstoff auf *Natrium*ammonium erhaltene Niederschlag stellt nach der Verflüchtigung des Ammoniaks ein blafsrosa gefärbtes Pulver dar, das sich ohne Gasentwickelung, aber unter starker Wärmeerzeugung in Wasser löst. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $Na_2O.NH_3$, welche man auch schreiben kann: $N(Na_2H_2)OH$, d. h. der Körper würde das *Hydroxyd des Dinatriumammoniums* sein, entsprechend dem vom Verf. früher[1]) erhaltenen Dinatriumammoniumchlorid. Die Einwirkung des Sauerstoffs ist aber durch die Bildung der Verbindung $Na_2O.NH_3$ noch nicht erschöpft, sondern die gelatinöse Masse in dem verflüssigten Ammoniak kann noch weitere Mengen Sauerstoff binden; es entsteht so die Verbindung Na_2O_3, welche kein Ammoniak mehr enthält. Die Verbindung ist blafsrosa; sie entwickelt mit Wasser Sauerstoff und verwandelt sich in das von Vernon-Harcourt beschriebene Dioxyhydrat. Die Verbindungen $Na_2O.NH_3$ und Na_2O_3 bilden sich schon im Anfange neben einander, wenn die Oxydation sehr schnell erfolgt. Bei der langsamen Oxydation von *Kalium*ammonium erhält man in dem Augenblicke, wo die Lösung farblos wird, die Verbindung KO als gelatinösen Niederschlag, der in dem verflüssigten Ammoniak suspendirt ist; er ist etwas dunkler rosa gefärbt, als die Verbindung $Na_2O.NH_3$. Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff wird die Lösung dunkler, etwa ziegelroth, dann bei weiterer Oxydation wieder heller und schliefslich chromgelb. In dem Augenblicke, wo die Lösung am dunkelsten ist, entspricht die Verbindung ungefähr der Formel K_2O_3, während die gelbe Verbindung, das Endproduct der Oxydation, die Formel KO_2 besitzt. Die Verbindung KO löst sich in Wasser zu einer ziemlich beständigen, oxydirenden Flüssigkeit, während sich das Oxyd KO_2 unter reichlicher Sauerstoffentwickelung in Wasser löst.

[1]) Compt. rend. **112**, 392.

Wenn man zu dem Oxyd KO einen Tropfen Wasser giebt, so scheint es sich in das gelbe Oxyd KO_2 unter Abscheidung von Kalium umzusetzen. *Bm.*

A. Joannis. Action de l'oxyde de carbone sur le sodammonium et le potassammonium [1]). — Verfasser bespricht zunächst die von anderen Forschern hergestellten Verbindungen von Kalium mit Kohlenoxyd und die Eigenschaften derselben. Er selbst leitete zur Darstellung einer derartigen Verbindung in eine auf — 50° abgekühlte Lösung von Kaliumammonium in verflüssigtem Ammoniak einen reinen und trockenen Kohlenoxydstrom. Hierbei färbte sich die Lösung anfangs blau und dann hellroth. Beim Verdampfen des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt die bis dahin in gelatinöser Form suspendirte Verbindung als hellrothes Pulver von der Zusammensetzung KCO. Die Verbindung, als *Kaliumcarbonyl* bezeichnet, weicht in ihren Eigenschaften von den schwarzen und rothen Verbindungen anderer Autoren ab. Im zugeschmolzenen Rohre wird sie dunkler, jedoch nicht schwarz. Während die schwarzen, von anderer Seite dargestellten Körper bei gegen 100° dargestellt wurden, explodirt die vom Verfasser hergestellte Verbindung bei dieser Temperatur. Die Explosion erfolgt auch schon, wenn man eine Spur Luft oder einen Tropfen Wasser in die Röhre dringen läfst. Man kann den Körper ohne Explosion in Wasser lösen, wenn man in die luftleer gemachte Röhre durch einen Hahn Wasser eintreten läfst, ohne dafs dasselbe den Körper selbst berührt. Durch die Einwirkung des Wasserdampfes zerfliefst die Verbindung in einigen Stunden, ohne dafs Gasentwickelung eintritt, unter Braunfärbung; schliefslich ist die wässerige Lösung gelb. Mit Natriumammonium erhält man in derselben Weise leicht das *Natriumcarbonyl*. Auch diese helllila gefärbte Verbindung explodirt unter dem Einflufs geringer Mengen von Luft und Wasser, sowie beim Erwärmen auf 90°. Dabei färbt sie sich vorher dunkler. Auch durch Stofs explodirt sie, jedoch schwieriger. Bei der Explosion durch Erwärmen zersetzt sich die Verbindung nach der Gleichung:



$$4\,NaCO\,^{2)} = Na_2CO_3 + Na_2O + 3\,C.$$

Läfst man einen Tropfen Wasser auf den Körper fallen, so ist die Röhre bei der Explosion mit einer rothen Flamme erfüllt.

[1]) Compt. rend. 116, 1518—1521. — [2]) Verfasser nimmt das Natrium als zweiwerthig an. Er giebt den Verbindungen die Formeln NaC_2O_2 und KC_2O_2, und der obigen Gleichung die Form $2\,NaC_2O_2 = NaO,\ CO_2 + NaO + 3\,C$.

In ähnlicher Weise, wie die Kaliumverbindung, kann man auch das Natriumcarbonyl durch Wasserdampf ohne Explosion zu einer anfangs ziegelrothen, dann dunkel braunrothen und endlich schwarzvioletten Flüssigkeit lösen, die nach einigen Tagen dunkelroth und zähe ist. *Bm.*

H. Y. Castner. Herstellung von Alkalisuperoxyd[1]). D. R.-P. Nr. 67094. — Das zu oxydirende Alkalimetall wird in Aluminiumbehältern, die in kleine Rollwagen gebracht werden, welche auf Schienen laufen, in das auf 300° angeheizte Rohr gebracht, durch welches von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreite Luft hindurchgeleitet wird, bis eine Voroxydation des Alkalis eingetreten ist, dann wird der Luftzutritt sorgfältig geregelt, so dafs ein stetiger Luftstrom von bestimmter Menge für einen bestimmten Zeitabschnitt durch den Apparat streicht. Auf diese Weise wird das Metall an der Stelle, wo die Luft eintritt, sehr schnell oxydirt, so dafs die Behälter entfernt werden und an dem anderen Ende neue Behälter eingeführt werden können, die auf den Schienen allmählich nachgedrückt werden. *Bm.*

H. Y. Castner. Verbessertes Bleichmittel[2]). — Es wird Natriumsuperoxyd am besten in etwas mehr als der äquivalenten Menge mit einem entwässerten Salz, wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder letzteres mit Chlorcalcium gemengt, innig vermischt. Die Mischung soll haltbar sein. Beim Auflösen in Wasser wird dann Wasserstoffsuperoxyd frei. Die Lösung soll noch warm verwendet werden. *v. Lb.*

H. Traube. Flächenreiche Krystalle von Chlornatrium[3]). — Chlornatrium scheidet sich nicht nur aus reinen, wässerigen Lösungen, sondern auch in Gegenwart vieler fremder Substanzen fast stets in flächenarmen Krystallen aus. Aufser dem Zusatz von Harnstoff vermag nach Retgers nur noch Chromchlorid und Cadmiumchlorid zur Bildung von Octaëdern und Cubooctaëdern Veranlassung zu geben. Auch bei der Krystallisation von Chlornatrium bei Gegenwart von weinsaurem Antimonoxydkali, -strontium oder -baryum erhielt man mit Ausnahme eines einzelnen Falles nur Würfel. Nur als das betreffende Baryumsalz mit Chlornatrium vollständig eingetrocknet war, zeigten sich obenauf, durch Hohlräume von ersterem getrennt, kleine flächenreiche Krystalle der Combination: Würfel (100), Octaëder (111), Dodeka-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 184—185. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 603; Engl. Pat. Nr. 13411. — [3]) Ref.: Chem. Centr. [4] 64, II, 794 u. Jahrb. f. Min. 1892, II, 163—164.

eder (110), bei welcher jede der drei Flächen gelegentlich vorherrschen konnte. Dazu kommen noch an einigen Krystallen Ikositetraëder (211), Triakisoctaëder (221), (332) und Tetrakishexaëder (210), (410). Die Flächen (332) und (410) sind für Chlornatrium neu. *Bm.*

Mercklin und Lösekann. Reinigung des bei Darstellung von Kalisalpeter gebildeten Chlornatriums[1]). D. R.-P. Nr. 70994. — Zu diesem Zwecke werden Chlorkalium und Natronsalpeter der heifsen Salpetermutterlauge von der vorhergehenden Krystallisation in fester Form zugesetzt. Die Flüssigkeit wird bei gleichzeitiger Erwärmung mittelst Dampfschlangen längere Zeit gerührt, wodurch Chlornatrium ausgeschieden und Kalisalpeter gelöst wird. Nach dem Klären wird das Chlornatrium in einem besonderen Apparat durch gespannten Wasserdampf eventuell unter Zuhülfenahme einer kleinen Menge Wasser vom Kalisalpeter gereinigt. *Bm.*

J. Dybowski et Demoussy. Sur la composition des sels employés comme condiment par les populations voisines de l'Oubangui[2]). — Die eingeborenen Anthropophagen von Oubangui, „Bonjos", sammeln auf der Oberfläche des immensen Flusses schwimmende Pflanzen: Gramineen, Polygonaceen und Aroideen, trocknen und verbrennen dieselben und erzeugen aus der Asche durch Auslaugen und Eindampfen der Lösung Speisesalz. Dasselbe besteht ausschliefslich aus Kalisalzen und ist ganz frei von Natriumverbindungen; die Analyse mehrerer Proben aus verschiedenen Gegenden ergab 53,96 bis 67,98 Proc. Chlorkalium, 28,73 bis 36,87 Proc. schwefelsaures Kalium und 1,17 bis 7,35 Proc. kohlensaures Kalium. Es assimiliren also gewisse Pflanzen nur Kaliumsalze und schliefsen die Natriumsalze aus. Aus dem Gebrauche des genannten Salzgemisches geht hervor, dafs man dem Organismus ohne Anstand beträchtliche Mengen von Kalisalzen zuführen darf. Die muselmanische Bevölkerung von Wadaï benutzt zum Salzen ein unreines Steinsalz, das über 30 Proc. erdige Beimengungen enthält. *Ld.*

J. Panfiloff. Untersuchungen der Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums[3]). — Flavitzky unterscheidet gewöhnliche Hydrate, bei denen der Sauerstoff nur zwei Valenzen, und Hydrate höherer Ordnung, bei denen er sechs Valenzen äufsert. Verfasser

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 610. — [2]) Compt. rend. **116**, 398—400. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1], **25**, 262—275; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 910.

untersuchte nochmals die schon von de Coppet 1883 beschriebenen Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums ($NaJ.5H_2O$ und $NaBr.5H_2O$). Beim starken Abkühlen einer gesättigten Lösung von Jodnatrium im Exsiccator werden lange, seidenglänzende, farblose und durchsichtige, vierkantige Krystalle erhalten, deren Schmelz- und Erstarrungspunkt zwischen — 13 und — 14° liegt und die die Zusammensetzung $NaJ.5H_2O$ haben. Beim Schmelzen giebt dieses Salz bei etwa — 10° 3 Mol. Wasser ab und geht in die Verbindung $NaJ.2H_2O$ über, deren Schmelzpunkt + 47,5° ist. Das Bromnatrium ($NaBr.5H_2O$) krystallisirt aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Salzes $NaBr.2H_2O$ in der Jodverbindung isomorphen Nadeln, die bei — 23,5° schmelzen, dabei ihr Wasser zum Theil verlieren und in das Dihydrat vom Schmelzpunkt + 64,3° übergehen. Aus dem Verhalten dieser Salze zu schliefsen, sind sie Ditrihydrate der höheren Ordnung, ihre Formel ist also $NaR^{VII}.2H_2O + 3H_2O$. *Bm.*

G. Lunge. Natürliche Soda[1]). — Veranlafst durch die in Europa schwierige Zugänglichkeit der Schrift von T. M. Chatard, Natural Soda, its occurrence and utilization. Extract from Bulletin No. 60, U. S. Geological Survey 1887—88, hat sich der Verfasser bewogen gesehen, dieselbe eingehend zu besprechen. Die eigenen Untersuchungen Chatard's beziehen sich auf die Soda in dem grofsen Bassin zwischen den Rocky Mountains und der Sierra Nevada. Die Soda wird in der Natur durch Kochsalz aus ihrer Lösung ausgefällt. Chatard leugnet zunächst das Vorkommen des sog. Sesquicarbonates, $(Na_2O)_2(CO_2)_3H_2O$, sowohl als Natur-, wie auch als Kunstproduct. Chatard bespricht dann die verschiedenen Fundorte der natürlichen Soda, woran Lunge folgende Bemerkung über das Vorkommen in Indien knüpft: Die in ganz Indien vorkommenden Sodaauswitterungen, Dhobbies-Erde genannt, liefern ein Salz, das in den Bazaren als Sajji-Mati verkauft wird und oft mehr Chlorid und Sulfat als Carbonat enthält. Dann folgt das Vorkommen in den Vereinigten Staaten: Das Salz in den Union Pacificlakes, im Territorium Wyoming, ist Glaubersalz, das dort nach dem Leblanc-Verfahren verarbeitet wird. Dasselbe ist der Fall in Donney und im Sweet Water-Thal, 50 Miles nördlich von Rawlins in Carbon County, wo allerdings dem Sulfat Carbonat beigemengt ist. Wenn man nach Westen weiter geht, trifft man erst in Raytown, im Staate Nevada, auf ein gröfseres Sodalager: ein gröfserer See, aus dem die Soda

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 3—11.

durch fractionirte Krystallisation gewonnen wird, und ein kleinerer, der schon fast ausgetrocknet ist. Beide sind alte Krater und geben etwa 750 t jährlich. Der Monosee in Californien ist sehr sodareich, liegt aber zu unzugänglich, als dafs dieser Reichthum nutzbar gemacht werden könnte. Dasselbe gilt von dem Albertlake in Oregon. Die Ablagerungen von trockenen Salzen bieten vorläufig keine Wichtigkeit. Das wichtigste Vorkommen natürlicher Soda ist der Owen Lake, Ingo County, Californien, welchem der Owen River jährlich allein 200 000 t Soda zuführt. Der See hat keinen Abflufs, jedoch hält die Verdampfung dem Zuflufs ziemlich das Gleichgewicht. Das nutzbare Alkali, d. h. Na_2O in Form von Carbonaten, beträgt 17,88 bis 17,95 g im Liter. Der See wird noch wenig ausgebeutet. Die Vorkommen erklären sich durch die mangelnden Abflüsse der Seen bei trockenem Klima. *v. Lb.*

H. P. Fafsbender. Destillationsapparate, Dampfmaschinen und Dampfverbrauch der Ammoniaksodafabrikation[1]). — Die Abhandlung, welche rein technischer Natur ist, enthält eine Beschreibung des Ammoniaksodaprocesses, namentlich eine schematische Darstellung, aus der die Bewegung des Ammoniaks durch die verschiedenen Flüssigkeiten, die bei der Fabrikation entstehen, und deren Gehalt an Ammoniak zu ersehen ist, sowie des Dampfverbrauches der Apparate und Maschinen. Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs der Betrieb der Destillation mit dem Abdampf der Maschinen unter Zuhülfenahme des Vacuums sich als am meisten empfehlenswerth erweist. *Bm.*

P. E. Hallwell. Ueber Neuerungen in der Fabrikation der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalkes[2]). — Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung und Besprechung der in den letzten Jahren (1891 und 1892) erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der Fabrikation von Schwefelsäure, Salpetersäure, Soda, Chlorkalk. *Bm.*

C. Häufsermann. Ueber die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege[3]). — Eingehendes Referat über die zur Elektrolyse des Chlornatriums im Grofsen gebräuchlichen Methoden, das sich im Auszuge nicht wiedergeben läfst. *Bs.*

Wilhelm Spilker und Carl Loeve. Elektrolyse von Chlornatrium[4]). — Es befindet sich nur in dem Anodenraum Chlornatrium oder Chlorkalium. In dem durch ein Diaphragma

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 139—140, 165—174, 224—229, 256—264. — [2]) Chemikerzeit. 17, 263—268. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 392—394. — [4]) Oesterr. Pat., Cl. 75, vom 26. Mai 1892; Dingl. pol. J. 74, 187.

getrennten Kathodenraume befindet sich eine Lösung von Alkalicarbonat, die mit Kohlensäure gesättigt ist, so dafs sich immer Alkalicarbonat bildet. Die Erfinder haben beobachtet, dafs, wenn der Anodenraum 18 Proc. NaCl, der Kathodenraum 15,5 Proc. Na_2CO_3 enthält, die Concentration beider Lösungen constant bleibt und nur entsprechend dem Strom das Volum der anodischen Flüssigkeit ab-, das der kathodischen zunimmt. Darauf wird eine treppenförmige Anordnung der Bäder begründet, wobei in die Anodenzellen beständig Chlornatriumlösung der angegebenen Concentration einfliefst, während die Sodalösung unten abfliefst. Die Kohlensäure wird in ein Gefäfs geleitet, das mit dem obersten Kathodenraume in Verbindung steht. Die Vereinigten Chemischen Fabriken in Leopoldshall haben das Verfahren erworben. *Bdl.*

Hermite und Dubosc[1]) beschreiben die Fabrikation von Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten durch elektrolytische Zersetzung von Alkalichloriden in Gegenwart von gelatinöser Thonerde oder von Aluminiumchlorid. Nachdem sich das an der Kathode gebildete Alkalihydroxyd mit der Thonerde zu Alkalialuminat verbunden hat, und das an der Anode entwickelte Chlor verjagt ist, leitet man zum Schlufs der Elektrolyse Kohlensäure in die Flüssigkeit. *Ps.*

D. G. Fitzgerald[2]) giebt Verbesserungen in den Apparaten und Mitteln für die Elektrolyse von Alkalichloriden an. Um die durch die Chlorentwickelung verursachte Energieverschwendung zu vermeiden und „Lithanode" als Anode gebrauchen zu können, wird dem Elektrolyten im positiven Elektrodenraume ein unlösliches basisches Oxyd, besonders Kalk, zugesetzt. *Ps.*

H. Blackman[3]) beschreibt Verbesserungen bei der Gewinnung von Chlor, Soda und anderen Producten und an Apparaten dafür. Zur Trennung des Elektrolyten und der Producte der Elektrolyse wird die Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte benutzt. Das eiserne Gefäfs, das zugleich Kathode ist, dreht sich schnell. Chlor wird aus dem mittleren Theile, Wasserstoff durch einen anderen Auslafs abgeleitet. Das Alkalihydrat trennt sich von der ringförmigen Lage der Chloridlauge und tropft durch eine kleine Oeffnung der Wandung in ein Gefäfs. *Ps.*

G. J. Atkins und E. Applegarth. Elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie der Hydrate

[1]) Franz. Pat. Nr. 220492 vom 29. März 1892; Monit. scientif. [4] 7, Brevets, 53—54. — [2]) Engl. Pat. Nr. 9799 vom 24. Mai 1892; Chem. Soc. Ind. J. 12, 697. — [3]) Engl. Pat. Nr. 19170 vom 25. Oct. 1892; Chem. Soc. Ind. J. 12, 699.

derselben[1]). D. R.-P. Nr. 64409. — Es wird eine verticale amalgamirte Kathode angewandt, die durch einen langsamen Strom Quecksilber berieselt wird. Der Elektrolyt steigt in einem zwischen der cylindrischen Kathode und der sie umgebenden Anode befindlichen ringförmigen Raume continuirlich in die Höhe und nimmt dabei das an der Anode entwickelte Chlor mit sich. Um Alkalihydroxyd darzustellen, läfst man Wasser durch den ringförmigen Raum aufsteigen, wodurch das Natrium des Amalgams herausgelöst wird. *Bdl.*

E. Hermite u. A. Dubosc. Herstellung von Alkalicarbonat mittelst Elektrolyse[2]). D. R.-P. Nr. 66089. — Die bei der Elektrolyse von Chloralkalien freiwerdende Basis wird durch Zusatz von Aluminiumchlorid oder gelatinöser Thonerde in Aluminat übergeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Aluminat durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. *Bs.*

E. Hermite u. A. Dubosc. Elektrolyse von Alkali- bezw. Erdalkalisalzen[3]). D. R.-P. Nr. 67851. — Beschreibung eines Verfahrens, das, wie verschiedene andere, auf der Bildung von Amalgam und nachfolgender Zersetzung desselben durch reines Wasser beruht, aber diese Zersetzung nicht zur Herabsetzung der Betriebsspannung ausnutzt. *Bs.*

C. Kellner. Elektrolyse[4]). D. R.-P. Nr. 70007. — Beschreibung einer Methode zur Erzeugung von Alkalilaugen durch Elektrolyse von Chloridlösungen mit ruhender, senkrechter Quecksilberkathode. Ueber dem Quecksilber befindet sich Wasser zur Zerlegung des Amalgams. Kellner gedenkt nach analoger Methode und Anordnung auch die Alkalimetalle selbst, sowie Aluminium und andere Metalle in gediegenem Zustande zu gewinnen. *Bs.*

H. Y. Castner. An Improved Process of and Apparatus for the Electrolytic Decomposition of Alkaline Salts[5]). — Die Erfindung besteht in der Anwendung eines mechanisch beweglichen Quecksilberbodens, welcher Anoden- und Kathodenraum einer Zersetzungszelle trennt, so dafs das flüssige Metall in der einen Hälfte Kathode, in der anderen Anode ist. Als Kathode nimmt das Quecksilber das Alkalimetall auf und giebt es als Anode wieder ab, so dafs bei Verwendung von reinem Wasser in der zweiten Zelle in dieser reine Alkalihydroxydlösung entsteht. *Bs.*

---

[1]) Dingl. pol. J. **288**, 186. — [2]) Ber. **26**, 206. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 301. — [4]) Daselbst, S. 526—528. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 769.

J. Greenwood. Improvements in and relating to the Manufacture or Production of Chlorine and Sodium Amalgam [1]). Engl. Pat. Nr. 5999. — Die Methode beruht ebenfalls auf der Verwendung senkrecht angeordneter Quecksilberkathoden, in welchen sich das concentrirtere Amalgam oben sammelt und von da in einen Behälter abfliefst. Als Anoden dienen Kohlen mit Metallkern nach engl. Pat. Nr. 18990. *Bs.*

E. Andreoli. Elektrolytische Vorrichtung [2]). D. R.-P. Nr. 69720. — Zur Elektrolyse von Alkalisalzen, besonders Chloriden, giebt Andreoli eine Anordnung an, welche die beträchtlichen Widerstände von diffusionshindernden Scheidewänden zwischen Anoden- und Kathodenraum umgehen soll. Das Diaphragma soll nämlich aus poröser Kohle oder mehrfach geschichteter Metallgaze hergestellt und als Hülfskathode verwendet werden, indem es unter Zwischenschaltung von einigem Widerstand mit den Hauptkathoden verbunden wird. *Bs.*

J. P. Roubertie, V. Lapeyre und U. Grenier. Aetzkali und Salzsäure durch Elektrolyse und Alkalichlorid [3]). D. R.-P. Nr. 67754. — Anoden- und Kathodenraum stehen durch eine Schicht gesättigter Kochsalzlösung mit einander in Verbindung. Der an der Kathode entwickelte Wasserstoff bestreicht die schräg angeordneten Anoden, um dort als Depolarisator zu wirken. Die Anoden sollen zur Erleichterung der Verbindung beider Gase kräftig belichtet werden. *Bs.*

E. B. Cutten. Apparat zur Elektrolyse von Kochsalzlösungen [4]). D. R.-P. Nr. 69461. — Nach merkwürdigen Principien construirte Apparate zur Erzeugung von Natronlauge und Chlor. *Bs.*

Lederer, vertreten durch Marillier und Robelet. Perfectionnements à la fabrication industrielle des alcalis caustiques et de leur carbonates tirés de leurs sulfates et de leurs chlorures ou des sels de dépôt ou résidus contenant ces sulfates ou ces chlorures, soit seuls, soit mélangés avec régénération simultanée au moyen du carbonate de soude ou d'ammoniaque, du sulfate de strontiane ainsi obtenu [5]). Franz. Pat. Nr. 228388 vom 2. Juni 1893. — Die Alkalichloride werden durch Ammonsulfat zersetzt und die gebildeten Alkalisulfate mit Strontiumoxyd behandelt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen die caustischen Alkalien. Das gebildete Strontiumsulfat wird durch Behandeln

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 1042. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 528—529. — [3]) Daselbst, S. 274—275. — [4]) Daselbst, S. 461. — [5]) Monit. scientif. [4] 7, II, Patente, 274.

mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat und Glühen wieder in Strontiumoxyd übergeführt. *Bm.*

Payelle und Sidler, vertreten durch Marillier und Robelet. Procédé de transformation méthodique et continue du carbonate de soude en soude caustique avec fabrication simultanée de sulfites alcalino-terreux, alumineux et d'oxyde de fer hydraté[1]). Franz. Pat. Nr. 229845 vom 7. August 1893. — Durch Verbrennung von Schwefel oder auf andere Weise erzeugte schweflige Säure wird mit Wasser gewaschen und, auf 80 bis 90° erwärmt, in eine Natriumcarbonatlösung von 32° B. geleitet. Die entweichende Kohlensäure wird aufgefangen. Die auf eine Dichte von 12° B. gebrachte Bisulfitlösung wird mit einem Erdalkali (Kalk, Baryt, Magnesia), Thonerde oder Eisenoxyd zersetzt und das gebildete Sulfit von der Lauge getrennt, aus der man das Natronhydrat in bekannter Weise abscheidet. *Bm.*

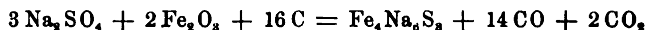
A. Vogt und C. J. Wichmann. Salpetersäure und Alkalicarbonat aus Alkalinitrat[2]). D. R.-P. Nr. 69059. — Ein poröses Gemenge von gepulvertem Natriumnitrat und gekörntem, möglichst trockenem Aetzkalk (oder Magnesia, Baryt, Strontian, Manganoxyd, Eisenoxyd oder den Carbonaten der Erdalkalien) wird in einer Retorte, Muffel u. dergl. von Gufseisen nahezu auf diejenige Temperatur erwärmt, bei welcher die Zersetzung des Nitrates beginnt; darauf werden mittelst eines Gebläses Kohlensäuregas und Wasserdampf — beide ungefähr auf Dunkelrothgluthtemperatur erhitzt — derart eingeführt, dafs sie das Gemenge vollständig durchdringen können. Es bildet sich so Natriumcarbonat, während die entweichenden nitrosen Gase, mit Ausnahme einer sehr geringen Menge niederer Stickstoffoxyde, in Verbindung mit dem Wasserdampf sich zu Salpetersäure niederschlagen lassen. Nach vollständiger Verwandlung des Nitrates in Carbonat wird die aus Natriumcarbonat und Calciumoxyd bestehende Masse aus dem Apparat entfernt, und das Natriumcarbonat durch Auslaugen gewonnen oder unter Benutzung des beigemengten Calciumoxyds in Aetznatron umgewandelt. Dadurch, dafs die Kohlensäure aufserhalb des Apparates erzeugt und erwärmt wird, ist nur eine schwache Erwärmung des Apparates auf ein dunkles Roth von etwa 350° erforderlich. *Bm.*

Theophile Reynaud in Moustier-sur-Sambre, Belgien. Darstellung von Soda und Chlor[3]). Oesterr. Pat. vom 10. Dec. 1891.

---

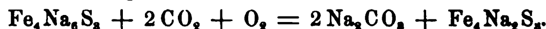
[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, Patente, 326. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 359. — [3]) Dingl. pol. J. 288, 187.

— Um in einer einzigen Operation aus Kochsalz Natriumcarbonat und Chlor zu erhalten, wird ein Gemenge von Kochsalz und Eisensulfat in molekularen Mengen in einem Ofen mit doppeltem Gewölbe zur Rothgluth erhitzt. Hierbei entwickelt sich bei gänzlichem Ausschlufs von „Feuchtigkeit“ reines Chlor, bei Anwesenheit derselben Salzsäure und im Ofen hinterbleibt ein Gemenge von Eisenoxyd und Natriumsulfat. Sobald die Chlor- bezw. Salzsäureentwickelung aufhört, wird die Temperatur erhöht und gleichzeitig dem Gemenge so viel Holzkohle zugesetzt, dafs eine Umsetzung nach der Gleichung:



$$3\,Na_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 16\,C = Fe_4Na_6S_3 + 14\,CO + 2\,CO_2$$

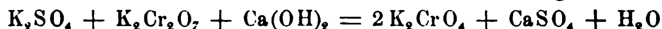
erfolgen kann. Die Verbindung $Fe_4Na_6S_3$ wird durch die Einwirkung der gleichzeitig entstandenen Kohlensäure bei Gegenwart von Sauerstoff zerlegt in



$$Fe_4Na_6S_3 + 2\,CO_2 + O_2 = 2\,Na_2CO_3 + Fe_4Na_2S_3.$$

Das Natriumcarbonat wird durch Auslaugen von der Eisennatriumschwefelverbindung getrennt, in welcher durch Liegen an der Luft das Schwefeleisen wieder in Eisenvitriol verwandelt werden soll. *Bm.*

P. Römer. Herstellung von Kaliumcarbonat[1]). D. R.-P. Nr. 66533 und Zusatz-Patent Nr. 67320. — Kaliumsulfat und Kaliumbichromat werden in molekularen Mengen in möglichst wenig Wasser, am besten bei 60 bis 80°, gelöst und genau mit Kalkmilch neutralisirt, wodurch nach der Gleichung:



$$K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + Ca(OH)_2 = 2\,K_2CrO_4 + CaSO_4 + H_2O$$

Kaliumchromat und Calciumsulfat entstehen. Letzteres wird aus der Kaliumchromatlösung abgetrennt und, so weit es noch gelöst ist, entweder durch Kaliumcarbonat als Calciumcarbonat ausgefällt oder durch Eindampfen im Vacuum bei 80° entfernt. Statt des Kalkhydrates kann man auch Baryt oder Strontian anwenden. Die Kaliumchromatlösung wird bis zur Concentration einer bei 35 bis 40° gesättigten Chromatlauge eingedampft und unter guter Kühlung und unter Umrühren mit Kohlensäure behandelt. Die Kohlensäure bewirkt Zersetzung im Sinne der Gleichung:



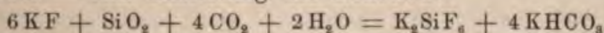
$$2\,K_2CrO_4 + 2\,CO_2 + H_2O = 2\,HKCO_3 + K_2Cr_2O_7,$$

wobei das gebildete Kaliumbichromat ausfällt, während Kaliumbicarbonat und kleine Mengen Kaliumbichromat gelöst bleiben. Nachdem die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Bichromat getrennt ist, wird die Lösung eventuell unter Wiedergewinnung der ent-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 152—153.

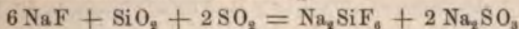
weichenden Kohlensäure auf 45 bis 50° B. eingedampft, wobei sich Kaliumchromat und, falls der gelöste Gyps mit Kaliumcarbonat entfernt worden war, auch Kaliumsulfat abscheidet. Die nun verbleibende „Endlauge" liefert beim Abdampfen ein geringe Mengen von Chromat enthaltendes Kaliumcarbonat. Zur Reinigung von Chromat wird die Lösung des Carbonates, die „Endlauge", unter Kühlung mit Kohlensäure gesättigt, wobei Kaliumbicarbonat krystallinisch ausfällt, während Chromat als Bichromat in Lösung bleibt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens erhält man Bicarbonat chromfrei und zerlegt es schliefslich in Carbonat und Kohlensäure. Nach dem Zusatz-Patent kann man statt Kaliumsulfat auch Schönit (K_2SO_4, $MgSO_4 + 6H_2O$) oder noch andere kaliumsulfathaltige Salze, wie Kainit, Sylvinit, verwenden. *Bm.*

Kranz. Herstellung von Pottasche und Soda [1]). D. R.-P. Nr. 65784. — Zur Einleitung der Reaction:



$$6KF + SiO_2 + 4CO_2 + 2H_2O = K_2SiF_6 + 4KHCO_3$$

stellt man 30proc. Lösungen von Fluorkalium, die 5 Proc. Kaliumbicarbonat enthalten, mit gallertartiger Kieselsäure in einer Reihe gleicher gufseiserner Cylinder an, deren Construction ausführlich beschrieben wird. Man beschickt die Cylinder so, dafs das Massenverhältnifs der Kieselsäure und des Kaliumbicarbonates zum Fluorkaliumgehalt der Lösung vom einen bis zum anderen Ende der Reihe allmählich bis zum starken Ueberschufs wächst. In den am meisten Fluorkalium enthaltenden Cylinder führt man systematisch bis zur Sättigung Kohlensäure ein und führt dann nach der Abklärung die Flüssigkeit um einen Cylinder weiter u. s. w. Der Niederschlag von Kieselfluorkalium wird von der Flüssigkeit getrennt, die beim Eindampfen Pottasche abscheidet. Das Verfahren ist ebenso vortheilhaft zur Darstellung von Soda anwendbar. Bequemer ist das Verfahren zur Darstellung von schwefligsaurem Natrium nach der Gleichung:



$$6NaF + SiO_2 + 2SO_2 = Na_2SiF_6 + 2Na_2SO_3$$

anwendbar, wobei man schweflige Säure aus den Verbrennungsgasen des Pyrits einleitet. Als Aufnahmegefäfse müssen hier Bleicylinder verwendet werden. Durch Zuleitung von Chlor zu Flufsspathschlamm entsteht neben Kieselfluorcalcium unterchlorigsaures bezw. chlorsaures Calcium, das nach Ausfällung des Kieselfluorcalciums mittelst Chlornatrium zur Darstellung von chlorsaurem Kalium benutzt werden kann. *Bm.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 155—157.

William T. Gibbs u. P. Franchot[1]) beschreiben eine Verbesserung an den Processen zur Darstellung von Alkali- oder Erdalkalichloraten, die darin besteht, den an der Kathode entwickelten Wasserstoff durch die Wahl von Kupferoxyd als Elektrodenmaterial unschädlich zu machen. *Ps.*

G. Schön. Zur Darstellung von Natriumchlorat[2]). — Man stellt Calciumchlorat dar, wie bei der Bereitung von Kaliumchlorat, fällt den Kalk durch ein Natronsalz (Sulfat, Carbonat etc.) und erhält auf diese Weise eine Lösung von Natriumchlorid und -chlorat. Die Lösung wird eingedampft, bis sie den Siedepunkt einer gesättigten Natriumchloratlösung (132°) zeigt. Das während des Eindampfens sich abscheidende Natriumchlorid wird mechanisch entfernt. Die gesättigte Natriumchloratlösung läfst man erkalten und auskrystallisiren. Die Mutterlauge wird nochmals eingedampft und zur Krystallisation aufgestellt. Die Verwendung des Natriumcarbonats ist der des Sulfats vorzuziehen, da der Kalk vollständiger gefällt wird. *Bm.*

F. W. Dupré. Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus Salzlösungen[3]). D. R.-P. Nr. 68572. — Leitet man in eine Kainitlösung Ammoniakgas in Mengen gut äquivalent der Hälfte der in dem Kainit enthaltenen Magnesiumsalze, trennt die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Magnesiumhydrat und leitet nun weiter Ammoniak in die Lösung, so scheidet sich, wenn der Kainit rein war, das gesammte Kalium desselben, vielleicht gemischt mit etwas Ammonsulfat, aus. War der Kainit durch Steinsalz verunreinigt, so scheidet sich das gesammte Kalium als Kaliumnatriumsulfat, $K_3Na(SO_4)_2$, frei von Ammonsulfat, aus. Die Anwesenheit der durch das erste Einleiten von Ammoniak gebildeten Ammoniumsalze verhindert jede weitere Ausscheidung von Magnesiumhydrat bei dem zweiten Einleiten von Ammoniak. Vermengt man die von dem Kalium- bezw. Kaliumnatriumsulfat getrennte Flüssigkeit mit dem beim ersten Einleiten von Ammoniak erhaltenen Niederschlage, so erhält man durch Erhitzen das gesammte Ammoniak, freies wie gebundenes, wieder zurück. Regelt man den Steinsalzgehalt des Rohkainits so, dafs derselbe dem Magnesiumsulfatgehalt äquivalent ist, und kühlt die Lösung unter 0° ab, so scheidet sich Glaubersalz aus und giebt die vom Glaubersalz getrennte Lösung nun, mit

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 228460 vom 7. März 1893; Monit. scientif. [4] 7, Brevets, 275. — [2]) Ref.: Chem. Centr. [4] 64, II, 173 nach J. Pharm. Chim. [5] 27, 522. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 276—277.

Ammoniak behandelt, reines Kaliumsulfat. Statt Kainit können auch andere Salze, z. B. Kaliummagnesiumsulfat, Sylvinit, verwendet werden. Durch Zusatz von 1 Mol. Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) oder Natriumsulfat (Na_2SO_4) auf 2 Mol. Chlorkalium kann man auch aus dem Sylvinit das gesammte Kalium als Kaliumsulfat gewinnen. *Bm.*

M. F. Parmentier. Erklärung des Ursprunges des in der Luft enthaltenen Natriumsulfats. Mechanische Wirkungen des Natriumsulfats [1]). — Verfasser hat in den verschiedenen Bädern Frankreichs beim Beginn des Frühlings, namentlich in den im Erdgeschoſs gelegenen Räumen, an den Wänden zahlreiche biegsame Fäden, die Aehnlichkeit mit dem Spinngewebe hatten, gefunden. Dieselben bestanden aus Natriumsulfat (Na_2SO_4, $10H_2O$). Er erklärt die Entstehung derselben dadurch, daſs das in den Mineralsäuren gelöste Natriumsulfat theilweise verdunstet, sich an den Mauern niederschlägt und auskrystallisirt. Bei geringer Erschütterung zerfallen diese Krystalle und bilden einen feinen Krystallstaub, der nach der Behauptung von Gernez überall in der Atmosphäre zu finden ist. Nach den Untersuchungen des Verfassers kann die Entstehung dieser Krystalle auch auf die Einwirkung von Calciumsulfat auf Natriumcarbonat zurückzuführen sein, wodurch man gleichzeitig die weite Verbreitung von Natriumsulfat in der Atmosphäre erklären kann. Die Fäden vergröſsern sich dadurch, daſs an der Ansatzstelle neue Krystalle gebildet werden, welche die zuerst vorhandenen weiter fortbewegen. So findet man die zuerst entstandenen Krystalle, mehrere Centimeter von der porösen Mauerstelle entfernt in der Luft hängend, mit den später entstandenen zu einem Krystallfaden verbunden. *Mt.*

J. Maumené. Neues Kaliumhydrat [2]). — Ein vom Verfasser als „normales Hydrat" angesehenes Product von der Zusammensetzung $(KO)(HO)_{5,222}$ verlor über Schwefelsäure Wasser bis zur Zusammensetzung $(KO)(HO)_{3,13}$. *Bs.*

H. L. Wheeler. Ueber Doppelhalogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Rubidium und Cäsium [3]). — Verfasser bringt eine sorgfältige und eingehende Untersuchung der angeführten Doppelsalze, won denen er folgende dargestellt und untersucht hat:

$2KCl.TeCl_4$	$2RbCl.TeCl_4$	$2CsCl.TeCl_4$
$2KBr.TeBr_4$	$2RbBr.TeBr_4$	$2CsBr.TeBr_4$
$2KBr.TeBr_4, 2H_2O$		
$2KJ.TeJ_4, 2H_2O$	$2RbJ.TeJ_4$	$2CsJ.TeJ_4$.

[1]) Ann. chim. phys. 29, 227—239. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 292—293; Ref.: Chem. Centr. 64, II, S. 13. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 428—440.

Alle wasserfreien Doppelsalze krystallisiren im isometrischen System und zwar in Octaëdern. Ein wasserfreies Kaliumtellurjodid konnte nicht erhalten werden. Die angewandten Materialien wurden aufs Sorgfältigste gereinigt. Analysirt wurden die Salze derartig, dafs zuerst die Halogene mit Silber gefällt und bestimmt wurden, dann nach Entfernung des Silbers das Tellur mittelst Schwefelwasserstoff gefällt und dann zu Tellurdioxyd oxydirt wurde. Aus dem Rest wurden die Alkalien als Sulfate nach Krüfs bestimmt. Alle Doppelsalze werden durch Wasser zersetzt, jedoch löst sich Kaliumtellurbromid in wenig Wasser auf und wird nur bei Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt. Die Lösung des Rubidiumsalzes in wenig Wasser scheidet schon beim Abkühlen tellurige Säure aus, während das Cäsiumsalz sich in Wasser überhaupt nicht löst, sondern dadurch sofort unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt wird. Aus den verdünnten entsprechenden Säuren kann man die Salze umkrystallisiren, mit Ausnahme von Kaliumtellurchlorid, welches zersetzt wird, und Cäsiumtellurjodid, welches in Jodwasserstoffsäure unlöslich ist. Auch ist hier die Beobachtung zu machen, dafs die Löslichkeit von Kalium nach Cäsium hin zunimmt. Dasselbe gilt für die Löslichkeit in Alkohol. *Cäsiumtellurichlorid*, $2\,CsCl\,TeCl_4$. Eine Lösung von Tellurtetrachlorid in heifser Salzsäure wird mit einer wässerigen Lösung von Cäsiumchlorid gefällt. Man kocht bis zur Lösung auf und erhält beim Abkühlen kleine glänzende Octaëder. Das Salz ist luftbeständig und schmilzt noch nicht beim Siedepunkt der Schwefelsäure. Analog bildet sich *Rubidiumtellurichlorid*, $2\,RbCl \,.\, TeCl_4$. *Kaliumtellurichlorid*, $2\,KCl \,.\, TeCl_4$, entsteht nur bei Ueberschufs von Tellurichlorid; es ist zerfliefslich und sehr löslich und kann weder durch Alkohol noch durch Salzsäure ausgefällt werden. Hierbei fällt immer Chlorkalium mit aus, woraus sich die Angaben Rammelsberg's erklären. Diese Chloride sind hellgelb gefärbt. Die Bromide sind roth gefärbt. *Cäsiumtelluribromid*, $2\,CsBr \,.\, TeBr_4$, entsteht durch Mischen von fein vertheiltem Tellur mit Cäsiumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure und Ueberschufs von Brom. Aus der concentrirten Lösung fällt dann das rothe Salz aus. Es ist luftbeständig. *Rubidiumtelluribromid*, $2\,RbBr \,.\, TeBr_4$, ganz analog. *Kaliumtelluribromide*, $2\,KBr\,TeBr_4$ und $2\,KBr\,TeBr_4,\ 2\,H_2O$. Die Darstellung ist dieselbe; wird jedoch in der Hitze concentrirt, erhält man das wasserfreie, beim langsamen Verdunsten das wasserhaltige Salz. Letzteres verwittert leicht an der Luft. Die Jodide sind schwarz gefärbt. *Cäsiumtellurijodid*, $2\,CsJ \,.\, TeJ_4$, durch Mischen von Tellurtetrajodid mit

Cäsiumjodid in jodwasserstoffsaurer Lösung dargestellt, wobei es als schwarzes Pulver ausfällt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht krystallisirt werden konnte. Luftunbeständig. *Rubidiumtellurijodid*, $2RbJ.TeJ_4$, analog, löst sich schwach in der Mutterlauge und krystallisirt in kleinen Octaëdern. *Kaliumtellurijodid*, $2KJTeJ_4$, $2H_2O$, lange schwarze Prismen, geht bei 100° in das wasserfreie Salz über; an der Luft etwas verwitternd. *Ldt.*

Lithium, Rubidium, Cäsium.

M. Guntz. Sur la préparation du lithium métallique[1]). — Da beobachtet wurde, dafs die Elektrolyse von Chlorlithium im geschmolzenen Zustande um so leichter von Statten ging, je niedriger die Temperatur war, so wurde der Schmelzpunkt durch Beimengen von Chlorkalium erniedrigt. Die Schmelzpunkte sind von Chlorlithium 600°, von Chlorkalium 740°, von einem Gemenge gleicher Theile 450°, gleicher Moleküle 380°, 2 Mol. Chlorkalium auf 1 Mol. Chlorlithium 550°. Das bei 450° schmelzende Gemenge, etwa 500 g, wird in einem Porcellantiegel mit einem Bunsenbrenner geschmolzen. Die Anode ist Kohle von 8 mm Durchmesser, die Kathode Eisen von 4 mm. Die Kathode ist von einem Glasrohr von 20 mm Weite umgeben, in dem sich das Metall nach einer Stunde bei einem Strom von 20 Volt und 10 Amp. etwa 1 cm hoch ansammelt. Es ist rein von Silicium und Eisen, enthält aber 1 Proc. Kalium. *v. Lb.*

A. Thirsow. Ueber das Trihydrat des Jodlithiums[2]). — Bei der Annahme, dafs die Halogene siebenwerthig sind, erscheint das Trihydrat des Jodlithiums, $LiJ.3H_2O$, als einfachster Repräsentant des Haloidsalzes eines einwerthigen Metalles, welches der Grenzform $RH_4(OH)_3 = RH.3H_2O$ entspricht. Man erhält dieses Trihydrat, wenn eine zunächst durch Eindampfen eingeengte Lösung von Jodlithium im Exsiccator über Schwefelsäure bei 0° krystallisirt. Die nadelförmigen biegsamen Krystalle schmelzen bei 72°. Aus absolutem Alkohol lassen sie sich unverändert umkrystallisiren, ohne die 3 Mol. Krystallisationswasser zu verlieren. Auch aus einer mit Jodwasserstoff gesättigten concentrirten, wässerigen Lösung des Salzes krystallisirt das Trihydrat aus. Diese feste Bindung der drei Wassermoleküle erklärt sich durch die grofse Lösungswärme des wasserfreien Jodlithiums in Wasser. Bei 120° verliert das Trihydrat langsam sein Wasser, und zwar

[1]) Compt. rend. **117**, 732—733. — [2]) Ref.: Ber. **26**, 1005.

ein Molekül leichter als die beiden anderen, aber beim Erkalten des geschmolzenen Salzes erscheinen wieder die charakteristischen Nadeln des Trihydrates. Der Siedepunkt liegt etwa bei 200°, das Hydrat des Jodlithiums ist bedeutend beständiger als die Hydrate des Brom- und Chlorlithiums, was sich auch aus der allgemeinen Abhängigkeit der Beständigkeit der Hydratformen von den Atomgewichten der Halogene ableiten läfst. *Bm.*

A. J. Bogorodski. Untersuchung der Hydratformen des Chlor- und Bromlithiums[1]). — Wird eine Lösung von Lithiumcarbonat in Salzsäure auf dem Wasserbade, mit einem abgesprengten Kolben bedeckt, abgedampft, bis kein Wasser mehr entweicht, so ist die Zusammensetzung der Lösung annähernd $LiCl + 3H_2O$. Beim Abdampfen in offener Schale krystallisirt $LiCl + H_2O$. Aus einer vom Verfasser im Verhältnisse $LiCl + 3H_2O$ bereiteten Lösung krystallisirt beim Abkühlen auf —17° bis —18° das Salz $LiCl + 2H_2O$. Bei 21,5° zersetzt sich dasselbe unter Bildung des Salzes $LiCl + H_2O$, welches sich im entweichenden Wasser löst. Analog dem Salz $LiCl.2H_2O$ erhält der Verfasser das Salz $LiBr + 2H_2O$, welches leichter krystallisirt und sein Wasser fester bindet, sonst sich aber wie das Chlorid verhält. Durch Krystallisation einer übersättigten Lösung des Salzes $LiCl + 2H_2O$ in 93 proc. Alkohol erhält man ein Salz $2LiCl + 3H_2O$. Das Monohydrat, welches man durch Krystallisation der wässerigen Lösung erhält, ist sehr zerfliefslich und zersetzt sich bei 98°. Ebenso erhält man das betr. Bromsalz, das sich bei 116 bis 117° zersetzt. Wasserfreie Haloidsalze wurden bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten. Versuche, die Trihydrate von Lithiumchlorid und -bromid zu erhalten, mifslangen. Beim Durchleiten von trockenem Halogenwasserstoff durch die Lösung der entsprechenden Dihydrate erhält man die Salze $LiCl + H_2O$ und $LiBr + 2H_2O$. Im Allgemeinen ist die Fähigkeit eines Haloids, Hydrate zu bilden, um so gröfser, je geringer das Atomgewicht des Metalles und seine Affinität zum Halogen ist. Andererseits ist ein weniger energisches Halogen zur Bildung von Hydrat mehr geeignet. *Bm.*

H. Traube. Ueber die Krystallform einiger Lithiumsalze[2]). — 1. *Kaliumlithiumsulfat* ($KLiSO_4$). Verfasser fand, entgegen den Angaben von G. Wulff, dafs die Krystalle dieses Salzes

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1], 25. 316—341; Ref.: Chem. Centr. [4] 64, II, 910. Daselbst lautet die Ueberschrift im Widerspruch mit dem Inhalt: Untersuchungen der Hydratformen des Chlor- und Bromnatriums. — [2]) Jahrb. f. Min. 1892, II, 58—67; Ref.: Chem. Centr. [4] 64, I, 1006.

Circularpolarisation und trapezoëdrische Tetartoëdrie zeigten, auf Grund des pyroelektrischen Verhaltens, dafs die Krystalle nicht trapezoëdrisch krystallisiren. Die Krystalle sind vorwiegend prismatisch, mit hexagonaler Pyramide, Säule und Endfläche entwickelt, wenn sie aus einer im Molekularverhältnifs von 1:1 gemischten Lösung der Sulfate krystallisiren, dagegen sind sie pyramidal entwickelt, wenn sie aus einer mit Lithiumdicarbonat gesättigten Lösung von saurem Kaliumsulfat gezüchtet werden. Aus dem pyroelektrischen Verhalten geht ferner hervor, dafs die Krystalle eine in dem Krystallhabitus sich nicht äufsernde Zwillingsverwachsung hemimorph-hemiëdrischer Individuen nach der Basis darstellen. 2. *Natriumlithiumsulfat* ($NaLiSO_4$). Nach dem pyroelektrischen Verhalten zeigen die Krystalle dieses Salzes, die aus den im molekularen Verhältnifs hergestellten Lösungen zuerst anschiefsen, dieselbe Zwillungsverwachsung wie das vorige Salz. 3. *Lithiumsulfat* ($Li_2SO_4 + H_2O$). Durch Verdunsten der Lösung erhielt Verfasser Krystalle mit den Formen (110), (210), (001), (101), (103) und (123). Sie sind als monoklin-hemiëdrisch-hemimorphe rechte und linke Krystalle entwickelt; der analoge Pol tritt stets da auf, wo das Prisma (210) an den nach der Makroaxe in die Länge gezogenen Krystallen erscheint. *Bm.*

W. Muthmann. Ueber die Reindarstellung von Rubidiumsalzen [1]). — Zur Reinigung der käuflichen Rubidiumsalze, die stets noch Cäsium und Kalium enthalten (letzteres kann auch zu mehreren Procenten vorhanden sein, ohne dafs dessen Nachweis auf spectralanalytischem Wege möglich ist, wenn nicht ein Spectralapparat mit sehr starkem Brechungsvermögen angewandt wird), empfiehlt der Verfasser statt der Ueberführung in die Alaune, Platindoppelsalze oder sauren Tartrate und deren mühevolles Umkrystallisiren die Anwendung von Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid: 30 g des käuflichen Rubidiumsalzes werden mit 250 ccm ganz concentrirter Salzsäure versetzt und eine salzsaure Lösung von $2^1/_2$ g Antimonchlorid zugesetzt. Nach einiger Zeit fällt sämmtliches Cäsium als $CsSbCl_4$, gemischt mit etwas $RbSbCl_4$, aus. Das vom Antimon durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wird eingedampft, in concentrirter Salzsäure gelöst, mit einer salzsauren Auflösung von Zinntetrachlorid in geringem Ueberschufs versetzt und scheidet das Rubidium als feinkörnigen Niederschlag von Rb_2SnCl_6 aus, während das entsprechende Kaliumsalz, K_2SnCl_6, in Lösung bleibt. Die wässerige Lösung des Rubidiumsalzes liefert

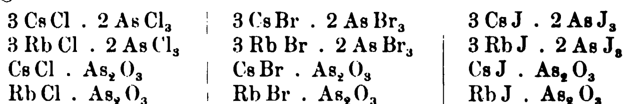
[1]) Ber. **26**, 1019—1020.

nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff vollkommen reines Rubidiumchlorid. *Br.*

W. Muthmann. Berichtigung [1]). — Verfasser berichtigt, dafs den aus den Chloriden des Rubidiums und Cäsiums mit Antimonchlorid entstehenden Verbindungen, denen er (vorsteh. Referat) die Formeln $RbSbCl_4$ und $CsSbCl_4$ beigelegt hatte, nach Letterberg's Untersuchungen (Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förhandl. Stockholm 1886, Nr. 6, S. 26) die Zusammensetzung $3RbCl \cdot 2SbCl_3$ und $3CsCl \cdot 2SbCl_3$ zukommt. *Br.*

N. N. Beketow. Ueber Einwirkung von Wasserstoff auf Cäsiumoxyd [2]). — Beim Eintragen von Cäsiumoxyd in ein mit Wasserstoff gefülltes Eudiometer wird das Oxyd schwarz und Wasserstoff wird absorbirt, bei Zusatz von wenig Wasser wird der Wasserstoff wieder frei und das Oxyd wieder weifs. Der Verfasser erklärt dies durch die Gleichung: $Cs_2O + H_2 = Cs_2 + H_2O$. *v. Lb.*

H. L. Wheeler. On the Double Halides of Arsenic with Caesium and Rubidium; and on some Compounds of Arsenious Oxide with the Halides of Caesium, Rubidium and Potassium [3]). — Zur Grundlage seiner Versuche dienten Verfasser die Angaben von Nicklès, dafs die Brom- und Jodverbindungen des Antimons und Wismuths mit den Alkalibromiden und -jodiden Doppelverbindungen eingehen. Ueber derartige Doppelsalze des Arsens war noch nichts bekannt. Verfasser berichtet über neue Verbindungen des Arsens von der Formel:



$3CsCl \cdot 2AsCl_3$	$3CsBr \cdot 2AsBr_3$	$3CsJ \cdot 2AsJ_3$
$3RbCl \cdot 2AsCl_3$	$3RbBr \cdot 2AsBr_3$	$3RbJ \cdot 2AsJ_3$
$CsCl \cdot As_2O_3$	$CsBr \cdot As_2O_3$	$CsJ \cdot As_2O_3$
$RbCl \cdot As_2O_3$	$RbBr \cdot As_2O_3$	$RbJ \cdot As_2O_3$

Durch Wells und Wheeler wurde schon gezeigt, dafs die Haloide des Cäsiums und Rubidiums meist eine vollkommenere Reihe bilden als die Haloide der übrigen Alkalimetalle. Diese Thatsache ist wieder durch die Doppelsalze des Arsens bestätigt, da sich die des Rubidiums und Cäsiums ohne Schwierigkeit darstellen liefsen, die des Kaliums aber bisher noch nicht erhalten sind. Die Bildung der Halogendoppelsalze mit Arsen geht nur in starker Säure vor sich, in welcher sie zugleich schwer löslich sind. In wässeriger Säure tritt die Bildung von As_2O_3-Verbindungen auf. Die Salze wurden auf der Saugpumpe filtrirt,

[1]) Ber. 26, 1425—1426. — [2]) Pharm. Zeitschr. Rufsl. 32, 628. — [3]) Sill. Am. J. [3], 46, 88—98.

durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und an der Luft getrocknet. Das Arsen wurde als Sulfid bestimmt, das Alkali als Sulfat und die Halogene als Silbersalze. Cäsium- und Rubidiumarsenchlorid, $3\,CsCl\,.\,2\,AsCl_3$ und $3\,RbCl\,.\,2\,AsCl_3$, haben eine gelbe Farbe. Das Cäsiumsalz wurde erhalten durch Lösen von 250 g Cäsiumchlorid in Salzsäure. Zu der Lösung wurden 2 g As_2O_3, in Salzsäure gelöst, hinzugefügt. Es entstand ein Niederschlag, der durch etwa 2 Liter heifser Salzsäure gelöst wurde. Beim Abkühlen schieden sich hellgelbe Krystalle ab. Das Rubidiumsalz wurde in gleicher Weise erhalten; dasselbe erforderte nur stärkere Lösungen. Die Analyse der Salze ergab die berechneten Mengen der Bestandtheile. Beide Salze können umkrystallisirt werden aus Salzsäure vom spec. Gew. 1,1. 100 Thle. Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 lösen 0,429 Thle. des Cäsiumsalzes und 2,935 Thle. des Rubidiumsalzes. Da das entsprechende Kalisalz augenscheinlich nicht existirt, so ergiebt sich hieraus eine Trennungsmethode des Kaliums von Rubidium und Cäsium. Das Cäsium- und Rubidiumarsenbromid ist etwas dunkler gefärbt als die Chloride. Man erhält dieselben wie die Chloride, es ist jedoch ein Ueberschufs von Alkalisalz erforderlich. Dieselben können aus heifser, concentrirter Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab wieder die berechnete Menge der einzelnen Bestandtheile. Cäsium- und Rubidiumarsenjodide sind von tiefrother Farbe, gröfsere Krystalle erscheinen schwarz. Zur Bereitung dieser Verbindungen werden die normalen Alkalijodide in starker, farbloser Jodwasserstoffsäure gelöst und diese Lösung kochend mit AsJ_3-Krystallen gesättigt. Wird die Jodwasserstoffsäure nicht entfärbt, so entsteht ein unreines, CsJ_3 enthaltendes Product. Ein gut krystallisirtes Cäsiumsalz wird erhalten durch Hinzufügen von Alkohol. Verbindungen von Arsentrioxyd mit Alkalihalogenen, $CsCl\,.\,As_2O_3$ und $RbCl\,.\,As_2O_3$, wurden erhalten, wenn eine heifs gesättigte, wässerige Lösung von 25 g Cäsiumchlorid gesättigt wurde mit $3\,CsCl\,.\,2\,AsCl_3$. Es entstand dann bei der Abkühlung ein fein vertheilter weifser Niederschlag. Zwischenproducte erhält man durch Umkrystallisiren des Doppelsalzes aus Wasser, aus 10 proc. Salzsäure und aus 15 proc. Salzsäure. $CsBr\,As_2O_3$ und $RbBr\,As_2O_3$ wurden erhalten, wenn die Doppelbromide aus Wasser oder wässeriger Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt wurden. Dieselben scheiden sich ab als weifse Kruste am Boden und den Gefäfswandungen. Zu bemerken ist, dafs das Rubidiumsalz durch Umkrystallisation von $3\,RbBr\,.\,2\,AsBr_3$ aus Wasser nicht rein ist, während das Cäsiumsalz der Formel

entspricht. Es ist dies eine Illustration des gröfseren Bestrebens des Cäsiums, leichter Doppelsalze zu bilden, wie das Rubidium. Beide Verbindungen sind weifs, die Rubidiumverbindung ist etwas gelblich beim Trocknen. Die Krystalle sind hexagonal, mit einem kurzen säulenartigen, rhomboëdrischen Habitus. Sie sind einaxig, mit schwacher negativer Doppelbrechung. Ebenso war auch die Rubidiumverbindung beschaffen. Die Bildung von $CsJ . As_2O_3$, $RbJ . As_2O_3$ und $KJ . As_2O_3$ wurde beobachtet, wenn wässerige Lösungen der Alkalijodide, gelöst in Jodwasserstoffsäure, vermischt wurden mit Lösungen von AsJ_3. Beim Abkühlen der heifs angewandten Lösungen krystallisiren gelbe Krusten der Doppelsalze. Die Krystalle sind im Allgemeinen etwas gröfser als die der Doppelhaloide. Die Krystalle zeigen eine starke negative Doppelbrechung. Die Krystallform der Cäsium- und Rubidiumarsenhaloide ist hexagonal. Dieselben sind isomorph. Im Allgemeinen ist der Habitus holoëdrisch, der des Cäsiumarsenbromids rhomboëdrisch. Alle zeigen eine ausgesprochene Spaltbarkeit nach der Basis, und Platten, dieser parallel, sind einaxig. Die Doppelchloride und -bromide zeigen eine schwache negative Doppelbrechung, während die Doppeljodide positiv sind. Das Verhältnifs der Axen $a:c$ wächst mit dem Atomgewicht. *Bm.*

H. L. Wells und P. F. Walden. Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Cadmium[1]. — Nachdem Verfasser die Existenz von sechs verschiedenen Typen von Quecksilbercäsiumhalogendoppelsalzen festgestellt hatten (Zeitschr. anorg. Chem. 2, 402), dehnten sie nunmehr ihre Untersuchungen auf das nahe verwandte Cadmium aus. Sie erhielten nur drei Reihen von Salzen, welche den drei Typen der Quecksilberverbindungen mit höchstem Gehalt an Cäsium entsprechen:

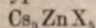
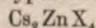
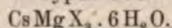
Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
Cs_3CdX_5	Cs_2CdX_4	$CsCdX_3$

Die Verbindungen wurden dargestellt, indem die betreffenden Halogenverbindungen zusammen in der Wärme gelöst, die Lösungen concentrirt und zur Krystallisation gebracht wurden. Um die Bildung von basischen Salzen zu verhindern, wurde mit der entsprechenden Säure schwach angesäuert. Die Salze mit höherem Cäsiumgehalt erfordern zu ihrer Bildung einen Ueberschufs von Cäsiumhaloid. Beim Umkrystallisiren in Wasser bildet sich aus Cs_3CdX_5: $CsCdX_3$. Die Salze des Typus 1 : 1 und 2 : 1 lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren. Alle Salze sind

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 66—72.

farblos. — Es wurde erhalten: 1. 2 : 1, Cäsiumcadmiumchlorid, Cs_2CdCl_4, als kleine rectanguläre Tafeln, die in Cäsiumchloridlösung sehr wenig löslich sind. 2. 1:1, Cäsiumcadmiumchlorid, $CsCdCl_3$, als weifses, krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in concentrirter Cadmiumchloridlösung. 3. 3:1, Cäsiumcadmiumbromid, Cs_3CdBr_5, in rectangulären Tafeln. 4. 2:1, Cäsiumcadmiumbromid, Cs_2CdBr_4, in dünnen Nadeln. 5. 1 : 1, Cäsiumcadmiumbromid, $CsCdBr_3$. Die Verbindung ist dimorph. Sie tritt als krystallinischer isometrischer Niederschlag auf oder bildet, wenn Cadmiumbromid im Ueberschufs zugegen ist, gut krystallisirte Prismen. 6. 3 : 1, Cäsiumcadmiumjodid, Cs_3CdJ_5, krystallisirt in schönen, grofsen, derben Zwillingsprismen. 7. 2:1, Cäsiumcadmiumjodid, Cs_2CdJ_4, bildet nahezu quadratische Tafeln, Prismen oder hat intermediäre Formen. 8. 1 : 1, Cäsiumcadmiumjodid, $CsCdJ_3 . H_2O$, bildet dünne Tafeln. *Mt.*

H. L. Wells u. G. F. Campbell. Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium [1]). — Mit Zink konnten nur zwei, mit Magnesium nur ein Typus von Cäsiumdoppelsalzen erhalten werden:

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
 Cs_3ZnX_5	 Cs_2ZnX_4	 $CsMgX_3 . 6H_2O$.

Die Existenz von Zinksalzen vom Typus 1:1 ist sehr wahrscheinlich. Da aber ihre Bildung nur in sehr concentrirten Lösungen zu erfolgen scheint, konnten die betr. Salze nicht analysenrein erhalten werden. Die Mannigfaltigkeit der Doppelsalze wächst mit dem Atomgewicht des zweiwerthigen Metalles. Hg bildet sechs Reihen, Cd drei, Zn zwei, Mg eine Reihe von Doppelsalzen. Die Bildung der Cäsiummagnesiumsalze geht mit wachsender Leichtigkeit vor sich vom Jodid zum Chlorid. 1. 3:1, Cäsiumzinkchlorid, -bromid und -jodid, Cs_3ZnCl_5, Cs_3ZnBr_5, Cs_3ZnJ_5, krystallisiren in farblosen Prismen von monoklinem Habitus. 2. 2:1, Cäsiumzinkchlorid, -bromid und -jodid, Cs_2ZnCl_4, Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4, bilden farblose Tafeln, die in der Gröfse vom Jodid zum Chlorid abnehmen. 3. 1 : 1, Cäsiummagnesiumchlorid und -bromid, $CsMgCl_3 . 6H_2O$ und $CsMgBr_3 . 6H_2O$, bilden farblose, rectanguläre oder flache Prismen von häufig streifigem Aussehen. Ein Doppeljodid konnte nicht dargestellt werden. — Ein Cäsiumberylliumdoppelhaloid wurde nicht erhalten, da die einfachen Salze aus hinreichend concentrirten Lösungen neben einander

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 273—277.

auskrystallisiren. Dies bestätigt das oben erwähnte Gesetz, dafs die Neigung zur Doppelsalzbildung mit den Atomgewichten der Reihe nach von Be zu Mg, Zn, Cd, Hg wächst. *Mt.*

Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium.

C. Poulenc. Sur les fluorures alcalino-terreux[1]). — Verfasser bespricht die Darstellung der Fluoride der Erdalkalien und giebt folgende zwei neuen Methoden zur Darstellung krystallisirter, wasserfreier Fluoride der Erdalkalien: 1. Man schmilzt die amorphen Fluoride der Erdalkalien mit einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und Chlorkalium, oder 2. man schmilzt die Chloride der Erdalkalien mit saurem Kaliumfluorid. In diesem Falle entstehen bei den Erdalkalien keine Doppelsalze mit Kaliumfluorid, wie bei anderen Metallen. Man läfst die Schmelze langsam erkalten und erhält nach dem Auswaschen derselben mit warmem Wasser die krystallisirten Fluoride. Verfasser bespricht ferner die Darstellung und Eigenschaften des Baryum-, Calcium- und namentlich des Strontiumfluorids. *Baryumfluorid.* Dasselbe ist bereits von Scheerer und Drechsel[2]), ferner von Moissan[3]) im krystallinischen Zustande dargestellt worden. Poulenc hat es nach dem ersten Verfahren (Schmelzen mit einer Mischung von saurem Kaliumfluorid und Kaliumchlorid) in schönen einzelnen oder in Reihen angeordneten Octaëdern erhalten; dagegen erhielt er bei der Einwirkung von Alkalichlorid auf amorphes Baryumfluorid nach dem Auslaugen der Schmelze eine Verbindung von Baryumfluorid und -chlorid, deren Krystallform mit der Menge des verwendeten Alkalichlorids wechselte. *Calciumfluorid* ist bereits krystallisirt dargestellt worden von de Senarmont, ferner von Scheerer und Drechsel, sowie von Moissan. Poulenc erhielt ebenso wie beim Schmelzen des amorphen Fluorids mit Kaliumchlorid Octaëder, beim Schmelzen desselben mit einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und Kaliumchlorid schöne Würfel, welche die optischen Anomalien gewisser natürlicher Fluoride zeigten. *Strontiumfluorid.* Dieses Salz war bis jetzt nur im amorphen Zustande bekannt, in dem man es erhält durch Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure auf Strontiumchlorid. Das amorphe Fluorid (spec. Gew. 2,44) ist un-

[1]) Compt. rend. 116, 987—989. — [2]) J. pr. Chem. [2] 7, 63. — [3]) Bull. soc. chim. 5, 152.

löslich in kaltem, wenig in warmem Wasser löslich. Kochende Salzsäure zersetzt es vollständig, während Salpetersäure es nur schwer angreift. Schwefelsäure zersetzt es in der Hitze zu Strontiumsulfat und Fluorwasserstoffsäure. An der Luft erhitzt, ist es bis 1000° C. beständig, während es sich oberhalb dieser Temperatur theilweise zu Strontiumoxyd zersetzt. Das geschmolzene Fluorid erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, undeutlich krystallinischen Masse. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über auf Rothgluth erhitztes Strontiumfluorid bildet sich Strontiumchlorid, dagegen sind Wasserdampf und Schwefelwasserstoff bei dieser Temperatur ohne Einwirkung. Verfasser stellte das Strontiumfluorid nach seinen obigen beiden Verfahren krystallinisch dar. Nach dem von Scheerer und Drechsel bei der Darstellung von Calciumfluorid angewendeten Verfahren des Schmelzens des amorphen Fluorids mit Chlorkalium entstehen dagegen zwar auch beim Strontium octaëdrische Krystalle von Strontiumfluorid, allein es findet dabei stets, je nach dem Ueberschusse von Kaliumchlorid, eine mehr oder minder grofse Zersetzung des amorphen Strontiumfluorids zu Strontiumchlorid statt. Die von Poulenc nach seinen beiden Verfahren dargestellten Krystalle von Strontiumfluorid waren schöne durchsichtige Octaëder, die theilweise einzeln auftraten, meist aber in der Richtung der trigonalen Zwischenaxen verwachsen waren, eine Erscheinung, die man vielfach bei rascher Abkühlung geschmolzener Massen im regulären System beobachtet. *Bm.*

Spencer Umfreville Pickering. Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen[1]). — Verfasser giebt die Werthe an, welche er für die Gefrierpunkte stärkerer Lösungen des Salzes erhalten hat. Die concentrirtesten Lösungen enthielten mehr Chlorcalcium als das Hexahydrat. Die Resultate einer kritischen Prüfung der Gefrierpunktscurven sind in verschiedenen Tabellen wiedergegeben. Wasser krystallisirt aus Lösungen bis zu 31,5 Proc. aufwärts, indem die Temperatur allmählich bis auf — 52° sinkt; darauf krystallisirt das Hexahydrat, indem die Temperatur allmählich auf + 29,44°, den Gefrierpunkt des reinen Hexahydrates, steigt. Diese Curve läfst sich noch eine kurze Strecke über das Maximum hinaus verfolgen, aber das Hexahydrat verwandelt sich in diesen Regionen, wenige Secunden nachdem es auskrystallisirt ist, in das Tetrahydrat, und giebt somit einen höheren Gefrierpunkt. Die Curve des Tetrahydrates schneidet die des Hexahydrates bei

[1]) Ber. 26, 2766—2771.

51,2 Proc. sehr nahe, aber nicht ganz bei der Zusammensetzung dieses letzteren Hydrates, welche 50,66 Proc. entspricht. Das Tetrahydrat verwandelt sich in eine allotrope Modification mit einem anderen, etwas niedrigeren Gefrierpunkt, so dafs die Lösungen in dieser Region, entsprechend der Krystallisation der drei verschiedenen Hydrate, drei verschiedene Gefrierpunkte besitzen. Diese Erscheinungen sind von Roozeboom studirt worden. Es folgen einige Werthe für die Molekulardepression des Gefrierpunktes des Wassers durch Calciumchlorid und desjenigen des Hexahydrates durch Wasser. Man ersieht, dafs die Werthe zuerst abnehmen und darauf beträchtlich anwachsen, wie sie das auch bei der Schwefelsäure thun. Im zweiten Falle steigen die Werthe mit der Concentration durchweg stark an, sind jedoch stets von geringer Gröfse. Die normale Molekulardepression für $CaCl_2 . 6 H_2O$, nach der van't Hoff'schen Gleichung berechnet, sollte 0,206° betragen; eine Depression von nur 0,003° zeigt also an, dafs das Wasser in Aggregaten von circa $70 H_2O$ wirksam sein mufs; ähnliche kleine Werthe für die Depressionswirkung des Wassers sind in anderen Fällen erhalten worden, wo die krystallisirende Substanz gebundenes Wasser enthält. *Bm.*

B. Zaborsky. Ueber Calciumoxychlorid[1]). — Calciumoxychlorid, auch basisches Calciumchlorid genannt, kommt in zwei Modificationen, einer wasserfreien und einer gewässerten, vor. Diese beiden Formen unterscheiden sich nicht nur in ihrem Wassergehalt, sondern auch durch das verschiedene Verhältnifs von CaO zu $CaCl_2$. Das wasserfreie Salz scheint in mehreren Verhältnissen von CaO und $CaCl_2$ zu existiren, doch giebt es noch keine Methode, dasselbe ganz rein zu erhalten. Ausführlich beschäftigt sich der Verfasser mit dem gewässerten Calciumoxychlorid. Nach einer historischen Einleitung beschreibt er eine einfache Methode zur Darstellung des Oxychlorids durch Auflösen von überschüssigem Kalk in concentrirter Salzsäure. Das entstehende Calciumchlorid vereinigt sich sofort mit dem Kalk zu Calciumoxychlorid, das durch die bei der Reaction auftretende Wärme gelöst wird. Das Calciumoxychlorid krystallisirt in langen, dünnen, glänzenden Nadeln, die aber an der Luft durch Wasserverlust und Aufnahme von Kohlensäure matt und undurchsichtig werden. Die Analyse führt auf die Formel $3 CaO, CaCl_2, 15 H_2O$. Von den 15 Mol. Krystallwasser werden 14 bereits im Vacuum abgegeben. Die Constitution wird am besten nach

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 34—43.

Grimshaw[1]) zu $O<^{CaOH}_{CaCl} + 7 H_2O$ angenommen. In Lösungsmitteln zersetzt sich das Calciumoxychlorid unter Abscheidung von Kalk; nur in Glycerin ist es löslich. Die Löslichkeit von Kalk in Chlorcalciumlösungen beruht auf der Bildung von Calciumoxychlorid, und der Verfasser hat die Löslichkeit des Kalkes bei Temperaturen zwischen 20 und 100° in Chlorcalciumlösungen von wechselndem Procentgehalt (0 bis 30 Proc.) genau bestimmt, da bis jetzt keine einwandsfreien Versuche hierüber vorlagen. Die von Bolley vertretene Angabe, dafs Calciumoxychlorid bei Anwesenheit von Chlorammonium nicht unzersetzt in einer Lösung existiren kann, wird durch neue Versuche bewiesen; Calciumoxychlorid zersetzt sich schon beim Zusammenreiben mit Salmiak unter starkem Geruch nach Ammoniak. *Hz.*

Tassilly. Sur un oxyjodure de calcium[2]). — Durch Einwirkung von Kalk auf Calciumjodid in wässeriger Lösung wurde ein krystallisirtes Calciumoxyjodid dargestellt. 20 g (?[3]) Calciumjodid wurden in 40 g Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt, nach und nach 1 g ungelöschter Kalk hinzugegeben, dann einige Augenblicke erhitzt und darauf im Vacuum erkalten gelassen. Man erhält so lange Nadeln, die durch Kalk verunreinigt sind. Wenn man die Lösung vor der Abkühlung filtrirt, erhält man dagegen nur geringe Ausbeute. Bessere Resultate erhielt Verfasser beim sechsstündigen Erhitzen des Gemisches im zugeschmolzenen Rohre auf 150°. Der Kalk setzt sich am Boden des Rohres ab, während sich in der überstehenden Flüssigkeit lange, leicht daraus isolirbare Nadeln des Calciumoxyjodids, CaJ_2, $3 CaO$, $16 H_2O$, abscheiden, dessen Zusammensetzung dem von André beschriebenen Chlorid entspricht. *Bm.*

J. Mijers. Ueber die Formel des Chlorkalkes[4]). — Diese Abhandlung ist eine Antwort auf die Entgegnung G. Lunge's[5]) auf des Verfassers Arbeit über obiges Thema[6]), in der er folgende drei, nach Lunge nicht bewiesene Sätze aufgestellt hat: 1. Der Chlorkalk ist nicht identisch mit der zuerst von G. Lunge erhaltenen bleichenden Verbindung; 2. dem Chlorkalk kommt die Formel $Cl_2{=}Ca{=}(OH)_2$, der genannten bleichenden Verbindung die Formel $O{=}Ca{=}Cl_2$ zu; 3. nur bei sehr niedriger Temperatur kann ein an Kalk freier Chlorkalk erhalten werden.

---

[1]) Chem. News 30, 280. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 629—630. — [3]) Mufs wohl heifsen 2,0 g. *Bm.* — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 186—192. — [5]) Daselbst 2, 311—313. — [6]) Rec. trav. chim. 11, 76 ff.

J. Mijers glaubt die Richtigkeit seines ersten und zweiten Satzes durch Versuche erwiesen zu haben, die er theilweise erst in dieser Abhandlung eingehend mittheilt. Der Unterschied beider Verbindungen gehe deutlich daraus hervor, dafs der Chlorkalk schon bei 70° C. Chlor, gemischt mit Chlormonoxyd (Cl_2O) und Sauerstoff, die „bleichende Verbindung“ niemals etwas anderes als Chlor liefere. [Nicht ganz im Einklange hiermit steht die spätere[1]) Behauptung, dafs der Chlorkalk unter 70° C. normal dissociire und nur Chlor abgebe, und das über und bei dieser Temperatur sich abspaltende Chlor auch Chlormonoxyd und Sauerstoff enthalte, dafs dagegen die „bleichende Verbindung“ *immer anormal dissociire*, aber bei 160° C. nur Chlor abspalte. Der Ref.] Weiter hebt Mijers hervor, dafs er zuerst durch seine Versuche bestimmt erwiesen habe, dafs das Wasser im Chlorkalk als $Ca(OH)_2$ an Kalk gebunden vorhanden sei, nur dafs er im Chlorkalk das Calciumatom als vierwerthig annehme. Für die Richtigkeit seiner Annahme führt er an, 1. dafs beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über $Ca(OH)_2$ kein wesentlicher Wasserverlust eintrete, und 2. dafs der Chlorkalk beim Aufbewahren über P_2O_5 im Exsiccator anfangs Wasser und Chlor, später nichts anderes als Chlor verliere und die Menge des im Chlorkalk gebliebenen Wassers mehr als hinreichend sei, um das vorhandene freie CaO als $Ca(OH)_2$ zu berechnen und dem Chlorkalk die Formel $Cl_2Ca(OH)_2$ zu geben. Die Gründe, welche J. Mijers endlich angiebt, um nachzuweisen, dafs der „bleichenden Verbindung“ die Formel $O{=}Ca{=}Cl_2$ zukomme, erscheinen dem Ref. nicht verständlich. Die Richtigkeit seines dritten Satzes: dafs nur bei sehr niedriger Temperatur ein von Kalk freier Chlorkalk erhalten werden kann, bezeichnet J. Mijers als eine nothwendige Folge der von ihm ans Licht geförderten Thatsache, dafs der Chlorkalk schon bei relativ niedriger Temperatur eine beträchtliche Dissociation erleidet. *Bm.*

G. Lunge. Ueber die Formel des Chlorkalkes[2]). — In dieser kurzen Antwort auf die vorstehende Erwiderung von J. Mijers hebt G. Lunge hervor, dafs Mijers fortwährend von Chlorkalk und „bleichender Verbindung“ rede, als ob dies reine Substanzen oder chemische Individuen seien, während sie doch beide mechanische Gemenge des idealen Chlorkalkes, $CaOCl_2$, mit Kalk im ersten und mit Chlorcalcium im zweiten Falle seien. Lunge glaubt, dafs die von Mijers gefundenen Unterschiede

[1]) Seite 188. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 351—352.

in der Dissociation durch jene mechanischen Beimengungen hinreichend erklärt seien, dafs man aber auch jetzt noch nicht bestimmt wisse, was für ein Hydrat der Verbindung $CaOCl_2$ der Chlorkalk sei. Beide Thatsachen habe er schon früher hervorgehoben. *Bm.*

G. Lunge und F. Bachofen. Specifische Gewichte von Chlorkalklösungen[1]. — Verfasser bereiteten aus gutem, frischem Chlorkalk eine concentrirte Lösung von folgendem Gehalt pro 1 Liter:

Bleichendes Chlor . .	72,17 g	oder	$CaOCl_2$	129,09 g
Chloridchlor	6,74 g		$CaCl_2$	10,54 g
Chloratchlor	0,13 g		$Ca(ClO_3)_2$	0,38 g
Kalk	65,53 g		$Ca(OH)_2$	4,21 g

Die möglichst beschleunigte Untersuchung der vor Luft und Licht geschützt aufbewahrten Lösung geschah in folgender Weise: Das bleichende Chlor wurde nach Penot mittelst arseniger Säure bestimmt; in der hierdurch gerade reducirten Lösung wurde darauf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das alsdann im ganzen vorhandene Chlorid bestimmt und durch Abzug des bleichenden Chlors das ursprünglich vorhandene Chlorcalcium ermittelt. In einer anderen Probe wurde nach der Eisensulfatmethode das bleichende Chlor zusammen mit dem Chloratchlor ermittelt und letzteres durch Abziehen des oben gefundenen bleichenden Chlors ermittelt. Die Zusammensetzung des Chlorkalkes entspricht nicht einem Chlorkalk, wie man ihn unmittelbar nach der Fabrikation findet, sondern einer guten, käuflichen Waare; die Tabelle ist daher vorwiegend für die Praxis von Nutzen. Das specifische Gewicht wurde durch mittelst Pyknometers controlirte Aräometer bei genau 15° C. ermittelt. In jeder verdünnten Lösung wurde das bleichende Chlor nach Penot bestimmt. Die Resultate ergeben, in einer Curve dargestellt, eine gegenüber einer Geraden nur wenig nach oben convexe Linie, aus der nur wenige Einzelzahlen, und auch diese nur unbedeutend, nach oben abweichen. In der Tabelle sind in der Spalte *b* die beobachteten Resultate, in der Spalte *c* die sich bei der Correctur der wenig gebrochenen Linie zu einer sanft gebogenen Curve ergebenden Werthe angegeben; Verfasser halten diese letzteren für die richtigeren.

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 326—328.

Specifische Gewichte von Chlorkalklösungen.

Specifisches Gewicht bei 15°	Bleichendes Chlor Gramm im Liter		Specifisches Gewicht bei 15°	Bleichendes Chlor Gramm im Liter	
	beobachtet	corrigirt		beobachtet	corrigirt
a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
1,1155	71,79	71,79	1,0600	35,81	35,81
1,1150*)	71,50	71,50	1,0550	32,68	32,68
1,1105	68,66	68,40	1,0500	29,41	29,60
1,1100*)	68,00	68,00	1,0450	26,62	26,62
1,1060	65,33	65,33	1,0400	23,75	23,75
1,1050*)	64,50	64,50	1,0350	20,44	20,44
1,1000	61,17	61,50	1,0300	17,36	17,36
1,0950	58,33	58,40	1,0250	14,47	14,47
1,0900	55,18	55,18	1,0200	11,41	11,41
1,0850	52,27	52,27	1,0150	8,48	8,48
1,0800	48,96	49,96	1,0100	5,58	5,58
1,0750	45,70	45,70	1,0050	2,71	2,71
1,0700	42,31	42,31	1,0025	1,40	1,40
1,0650	38,71	39,10	1,0000	Spur	Spur

*) Diese Werthe sind nicht direct gefunden, sondern durch Interpolation ermittelt.

Bm.

A. L. Potilitzin. Ueber das Semihydrat des Calciumsulfates [1]. — Dasselbe ist zuerst von Hoppe-Seyler durch Erhitzen von Gypslösung im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150° erhalten. Auf trockenem Wege kann man es darstellen durch unvollständiges Entwässern von Gyps oder durch Hinzutretenlassen von Wasser zu vollständig entwässertem Gyps. Beim Erhitzen von frisch bereitetem (wasserhaltigem) Gyps an der Luft bis zur Gewichtsconstanz verliert derselbe 15,6 Proc. Wasser, entsprechend dem Vorgange $2(CaSO_4 + 2.H_2O) - 3H_2O$. Ungefähr dasselbe Resultat erhielt Verfasser beim Erhitzen auf 98 bis 98,5°. Aus bei 130°, 150°, 170° vollständig entwässertem Gyps bildet sich an der Luft dasselbe Hydrat, $2CaSO_4.H_2O$, das recht beständig ist, unter der Glocke mit Wasser aber allmählich in das Dihydrat übergeht. Bei der Bildung des Dihydrates aus wasserfreiem Sulfat werden 9,300, bei der aus dem Semihyrat $(2CaSO_4.H_2O)$ aber nur 6,100 Cal. frei. Das Semihydrat welches aus bei verschie-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 207—210; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 470.

denen Temperaturen entwässertem Dihydrat erhalten wird, besitzt verschiedene Fähigkeit zur Aufnahme der 3 Mol. Wasser zur Bildung des Dihydrates. *Bm.*

Letac et Vivien. Des chaux et mortiers[1]). — Verfasser besprechen im ersten Abschnitte die Eintheilung der Kalke, ihre Eigenschaften, sowie die Versuchsmafsregeln, die beim Brennen in der Praxis zu beobachten sind, und geben Formeln und Beispiele, wie man aus der Zusammensetzung eines Fettkalkes den Gehalt an wirksamem Kalk etc. im Cubikmeter in der Praxis berechnen kann. Im zweiten Abschnitte werden die Verhältnisse behandelt, unter denen der Fettkalk zur Mörtelbereitung verwerthet werden kann. Der aus Fettkalk hergestellte Mörtel darf weder zu schnell trocknen — in diesem Falle erhält man eine Mischung von Kalkstaub und Sand —, noch zu viel Wasser enthalten, da er alsdann zerfliefst. Der Fettkalkmörtel, der nicht im Inneren von Mauerwerk verwendet werden darf, mufs einen mäfsigen Wassergehalt haben und darf das Wasser nur nach und nach verlieren. Das Erhärten des Mörtels erfolgt in der Weise, dafs das Wasser Calciumoxyd löst, dieses Kohlensäure aus der Luft absorbirt und sich abscheidet u. s. w., bis die ganze Masse fest wird. Auch in Mörteln, die über 600 Jahre alt waren, wurde nur drei Viertel der zur Bindung des Kalkes erforderlichen Kohlensäure gefunden. Dann wird die Bedeutung des Kornes des Sandes für die Erhärtung besprochen und die Menge desselben, die zur Mörtelbildung verwendet werden darf. Verfasser haben eine Anzahl Tabellen aufgestellt, in denen die Schlufsanalysen der Mörtel mit verschiedenem Gehalt an Sand verschiedener Herkunft etc. berechnet werden. Sie gelangen zu dem Schlufs: dafs es unmöglich ist, durch die Analyse des Mörtels die Mengen Kalkbrei und Sand zu bestimmen, die zur Herstellung derselben verwendet sind, wenn man nicht Zusammensetzung und Eigenschaften des Kalkbreies und des Sandes genau kennt. *Bm.*

F. Kohlrausch. Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser[2]). — Verfasser fand aus dem elektrischen Leitvermögen, sowohl aus dem Verhältnifs desselben zu der gelösten Menge wie aus dem Einflufs der Temperatur auf das Leitvermögen, dafs aus einem Glase, welches ungewöhnlich reich an Kieselsäure ist, von der letzteren relativ viel gelöst wird, während bei anderen Gläsern relativ viel Alkali in Lösung geht. Bei einem alkalireichen

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 690—695 u. 777—788. — [2]) Ber. 26, 2998—3003.

Flaschenglase, welches gepulvert mit Wasser behandelt worden war, ergab sich, dafs ein beträchtlicher Ueberschufs von Alkali gegen Kieselsäure in der Lösung vorhanden war. Dagegen ergab sich bei gleicher Behandlung eines kieselsäurereichen, böhmischen Kaliglases ein Ueberschufs von Kieselsäure in der Lösung. Verfasser beobachtete bei ganz frischen Lösungen, und zwar unter Benutzung des eigenthümlichen Verhaltens des elektrischen Leitvermögens der Lösung gegenüber der Temperatur, dafs sich Kieselsäure sogleich mit dem Alkali löst, und nicht erst Alkali, welches weiter auf Kieselsäure einwirkt. Er findet, dafs die neuen alkalifreien Gläser aus Jena, die nur Baryum, Zink, Aluminium, Kieselsäure und Borsäure enthalten, durch Wasser bedeutend weniger gelöst werden als die bisherigen alkalihaltigen. Seine Untersuchungen über die Haltbarkeit des Wassers in Gläsern aus Jenaer Gerätheglas ergaben, dafs letzteres nur einen minimalen Theil im Gegensatz zu anderen Gläsern an das Wasser abgiebt, der zwar bei erhöhter Temperatur steigt, aber auch dann noch bedeutend geringer ist als bei anderen Gläsern. Ferner findet er, dafs die Jenaer Gläser, im Besonderen die alkalifreien, ein viel gröfseres Isolirungsvermögen für Elektricität als andere Gläser besitzen. *Bm.*

F. Foerster. Zur weiteren Kenntnifs des chemischen Verhaltens des Glases[1]). — Verfasser stellte hauptsächlich Versuche an über die Einwirkung wässeriger Säurelösungen auf die gewöhnlichen für chemische Zwecke verwendeten Kalkalkaligläser. Rundkolben aus mehreren Glassorten wurden mit verschiedenartigen Säurelösungen von wechselnder Concentration sechs Stunden lang genau bei 100° behandelt und alsdann durch sorgfältige Wägungen auf die dabei erlittene Gewichtsabnahme geprüft. Es stellte sich heraus, dafs dasselbe Glas stets die gleiche Gewichtsmenge verlor, ob es mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure behandelt war und ob die Säure bis zu zehnfach normal war. Für concentrirtere Säuren ergab sich eine schwächere Einwirkung als bei verdünnten; diese ist wiederum geringer als die Einwirkung von reinem Wasser, so dafs die Einwirkung wohl lediglich dem Einflusse des Wassers in den Lösungen zuzuschreiben ist. Auch bei Einwirkung überhitzter Säuren ergab sich das gleiche Resultat, dafs concentrirtere Säuren einen geringeren Einflufs auf das Glas ausübten als die wässerigen Lösungen, und dafs die Einwirkung verschiedener gleich starker Säuren die

---

[1]) Ber. 26, 2915—2922.

gleiche war. Das Wasser wirkt in dem Sinne auf Glas ein, dafs es zunächst daraus Alkali frei macht, welches dann seinerseits weiter lösend auf das Glas wirkt. Da bei Säuren dieses Alkali aber stets wieder neutralisirt wird, so ist der Angriff wässeriger Säurelösungen immer geringer als der reinen Wassers. Da zur Neutralisation dieses Alkalis aber immer eine gewisse Zeit nöthig ist und man annehmen kann, dafs die Zeit bei verdünnteren Säuren gröfser ist als bei concentrirteren, so ist es erklärlich, dafs dies Lösungsvermögen mit der Concentration der Säure abnimmt. Ausnahmen hiervon machen einige natürliche Silicate, die durch den Angriff von Säuren zersetzt werden. Ferner werden kieselsäurearme Verbindungen durch Säuren leichter angegriffen als kieselsäurereiche. Aehnlich den Kalkgläsern werden auch Bleigläser durch Säuren nicht unmittelbar angegriffen, wenn der Kieselsäuregehalt hinreichend hoch ist. So ist z. B. bei den Flintgläsern, welche verhältnifsmäfsig bleireicher, aber kieselsäureärmer sind als die Bleikrystallgläser, der Einflufs des Wassers geringer als der Einflufs von Säuren. Bezüglich der Verwitterung der Gläser und der Art, wie Wasser auf sie einwirkt, wies Verfasser nach, dafs die Kohlensäure der atmosphärischen Luft, gleich anderen Säuren, nur einen geringen Einflufs auf das Glas ausübt und hauptsächlich der Wasserdampf der Atmosphäre einen verwitternden Einflufs auf Glas ausübt und eben dieser Einflufs auch ein Mafs für die Verwitterungsfähigkeit und die Hygroskopicität eines Glases ist. Wenn Gläser, zumal kalireiche, längere Zeit der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt oder mit Wasser behandelt wurden, so nehmen sie Wasser in ihre Substanz auf. Dasselbe entweicht zum Theil wieder über concentrirter Schwefelsäure, ganz aber erst bei 500°, wobei es oft ein starkes Abblättern des Glases verursacht. Das Wasser wird vom Glase chemisch gebunden, und es entstehen in ihm eine Reihe mehr oder weniger weit hydratisirter Producte, die später in die wässerige Lösung übergehen. Zum Schlufs giebt Verfasser noch eine vergleichende Zusammenstellung der im Handel vorkommenden und zu chemischen Untersuchungen benutzten Gläser. *Bm.*

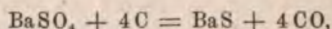
A. M. Villon. Emploi de l'oxygène dans la fabrication du verre [1]). — Durch Einblasen von reinem Sauerstoff in die Glasmasse (600 Liter auf 100 kg Glas) wird die Vereinigung der Substanzen und in Folge dessen auch der Flufs beschleunigt. Auch soll sich das Glas leichter bearbeiten lassen. *Bm.*

---

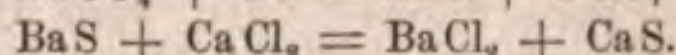
[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 632—633.

Taquet. Verfahren zur industriellen Gewinnung von Baryt und Strontian durch Elektricität [1]). — Chloridlösungen der Erdalkalimetalle (concentrirte, wenn Krystalle der Oxyde dargestellt werden sollen) werden unter Verwendung poröser Scheidewände zwischen Kupferkathoden und Eisenanoden elektrolysirt. Die Anwendung einer Eisenanode vermindert, da sich ein Element bildet, die Spannung, die von aufsen angelegt werden mufs. Das an der Anode entstehende Eisenchlorür (wohl Chlorid, der Ref.) dient zur Ueberführung der Erdalkalisulfide oder -carbonate in die Chloride. Durch eine Pferdekraftstunde erhält man 2 kg krystallisirten Baryt. Das Verfahren ist hauptsächlich für Melasseentzuckerung bestimmt, kann aber auch zur Darstellung von Aetzalkalien aus ihren Sulfaten durch Baryt dienen. *Ps.*

Technische Baryumpräparate [2]). — Die Arbeit enthält eine dem wirklichen Fabrikbetriebe entsprechende Beschreibung der Fabrikationsmethoden des Chlorbaryums. Die Methoden beruhen entweder auf der Reduction des Baryumsulfates mit Kohle unter Zusatz von Chlorcalcium (Schmelzofenarbeit) oder auf der Zersetzung des Baryumcarbonates (Witherit) mit Salzsäure. Von diesen beiden Methoden gestattet nur die erste, zu billigem Preise ein schön krystallisirtes Chlorbaryum zu erzeugen. Die Fabrikation zerfällt hierbei in die Schmelzofenarbeit, die Laugerei und die Krystallisation. Bei der Schmelzofenarbeit werden 240 bis 250 kg fein gemahlener Schwerspath mit 93 bis 95 Proc. $BaSO_4$, 160 bis 170 kg Chlorcalcium von 70 bis 75 Proc. $CaCl_2$ und 85 bis 90 kg Staubkohle so innig wie möglich gemischt und im Schmelzofen geschmolzen. Die Reaction verläuft in zwei Phasen nach den Gleichungen:



$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO,$$



$$BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS.$$

Statt des Chlorcalciums werden auch wohl die Mutterlaugen von der Fabrikation von Kaliumchlorat verwendet. Nach der Laugerei, die eingehend beschrieben wird, leitet man zur Reinigung der Lauge (bis zu 24° Bé.) so lange einen Strom von Kohlensäure und Dampf ein, bis eine filtrirte Probe sich bei Zusatz von basischer Bleiacetatlösung nicht mehr braun färbt, also aller Schwefel entfernt ist. Dies erfolgt in der Regel in zwei Stunden. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die Lauge mit Salzsäure neutralisirt, auf 30° Bé. eingedampft und der Krystallisation über-

[1]) Franz. Pat. Nr. 225553 vom 10. Nov. 1892; Monit. scientif. [4] **7**, Patente, 177. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 1847—1848.

lassen. Nach beendeter Krystallisation wird das Chlorbaryum centrifugirt und in Säcke oder Fässer verpackt. *Bm.*

Georg Buchner. Ueber eine lösliche colloidale Modification des Baryumsulfates[1]). — Giebt man eine concentrirte Lösung von Baryumacetat auf einmal zu einer concentrirten Aluminiumsulfatlösung in ungefähr molekularem Mengenverhältnifs (120 Gewthle. 40 proc. Baryumacetatlösung und 80 Gewthle. 60 proc., mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Aluminiumsulfatlösung), so erhält man nicht einen weifsen Niederschlag von Baryumsulfat, sondern eine dickliche, durchscheinende, kleisterartige Flüssigkeit, die kein Baryumsulfat abscheidet. Die Lösungen wurden heifs bereitet, aber erst nach dem Abkühlen auf '15° mit einander gemischt. Erst beim Vermischen der dicklichen, durchscheinenden Flüssigkeit mit destillirtem Wasser schied sich Baryumsulfat in bekannter Weise aus. Beim Filtriren der dicklichen, durchscheinenden Flüssigkeit wurde ein klares Filtrat erhalten, das auf Zusatz von Wasser Baryumsulfat abschied, während der Filterrückstand nach einigem Stehen milchigweifs wurde. Wie Versuche zeigten, beruht die obige Erscheinung nicht auf einer Löslichkeit des frisch gefällten Baryumsulfats in concentrirter Aluminiumsulfatlösung oder dem im Ueberschufs vorhandenen Baryumacetat, sondern, wie Verfasser glaubt, auf der Gegenwart einer löslichen colloidalen Modification des Baryumsulfats. *Bm.*

H. N. Warren[2]) beschrieb eine Magnesium-Zink-Eisenlegirung, welche durch Elektrolyse von Natrium-Magnesiumchlorid mittelst einer Kathode von Zink und einer Anode von Kohle entsteht, indem noch Eisenchlorür zugefügt wird, wenn die zuerst gebildete Legirung von Zink und Magnesium ca. 70 Proc. des letzteren aufgenommen hat, wobei dann aus dem Eisenchlorür 12 Proc. in die Legirung gehen. Diese entsteht auch durch Einwirkung von Natriumzink auf Natriummagnesiumchlorid und Behandlung des dabei entstandenen Productes mit Eisenchlorür. Die Legirung ist sehr spröde, läfst sich leicht pulvern und soll in pulverförmigem Zustande in der Photographie Anwendung finden, indem sie zur Erzeugung von Blitzlicht viel billiger als Magnesiumpulver ist. *Cr.*

A. Smits[3]) berichtet über Stickstoffmagnesium; diese Verbindung wurde dargestellt, indem eine schwer schmelzbare Glasröhre zu zwei Drittel mit einer 6 mm dicken Lage von trockenem Magnesiumpulver gefüllt, in den Verbrennungsofen gebracht und

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, 878. — [2]) Chem. News **67**, 78. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 198—202.

unter Durchleiten eines Stromes von Ammoniakgas erhitzt wurde; die Erhitzung geschieht erst, wenn alle Luft aus dem Apparate ausgetreten ist, und fängt vom hinteren Ende der Röhre an; dabei entzündet sich das Magnesium plötzlich, und die Reaction schreitet in kurzer Zeit in der ganzen Röhre vorwärts; man erhitzt noch eine Viertelstunde, läfst im Ammoniakstrome erkalten, zerschlägt dann die Röhre noch warm und schmilzt den Inhalt rasch in trockener Röhre ein, um der Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit zu entgehen. Wendet man Stickstoff statt Ammoniak an, erhält man dieselbe Verbindung, die Reaction ist aber nicht so vollständig; auch beim Verbrennen von Magnesium in einem Tiegel unter Umrühren mit einem Eisendraht entsteht derselbe Körper mit Magnesiumoxyd vermischt. Führt man die Reaction in einem Verbrennungsschiffchen aus und leitet einen Ammoniakstrom durch die Röhre, so entsteht ein Product mit 71,55 Proc. Magnesium, beinahe der Formel Mg_3N_2 entsprechend; dieser Körper enthielt minimale Mengen von Magnesia. Während Stickstoffmagnesium heftig mit Wasser reagirt, setzt es sich selbst bei 140 bis 160° nicht mit absolutem Alkohol um und nicht oder nur wenig bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure. Glycerin und Oxalsäure wirken bei Gegenwart von absolutem Alkohol nicht ein; dagegen reagirt Harnstoff. — Aus einer alkoholischen Silbernitratlösung scheidet Stickstoffmagnesium sogleich metallisches Silber ab. *Cr.*

S. Paschkowezky. Ueber die Darstellung von Magnesiumstickstoff[1]). — Verfasser hat gröfsere Mengen von Magnesiumstickstoff nach den Verfahren von V. Merz[2]) sowohl mit Ammoniak, als auch aus den Elementen dargestellt. 1. *Verfahren mit Ammoniak.* 20 bis 25 g pulverförmiges Magnesium wurden in einem 0,9 bis 1 m langen, schwer schmelzbaren Glasrohr von 11 bis 12 mm lichter Weite in gleichmäfsiger, möglichst lockerer, 0,7 m langer Schicht ausgebreitet und über dasselbe anhaltend ein lebhafter, mittelst langer Schichten von Aetzkali und gebranntem Kalk gut getrockneter Ammoniakstrom geleitet, bis er in vorgelegtem Wasser vollkommen verschwand, d. h. bis alle Luft verdrängt war; darauf wurde das Rohr in einem Verbrennungsofen von vorn nach rückwärts schreitend bis zur Rothgluth erhitzt, bis die anfangs heftige Wasserstoffentwickelung fast gänzlich aufgehört hatte. Bei dem Erwärmen ging die Verbrennung in kurzer Zeit unter lebhafter Feuererscheinung über die

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 89—94. — [2]) Ber. 24, 3940.

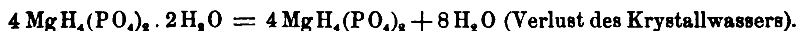
ganze Schicht. Aus dem vorsichtig zerbrochenen, noch warmen Rohr (um die Feuchtigkeit möglichst abzuhalten) wurde der Magnesiumstickstoff leicht in langen, lockeren Stengeln von dem Glase, das durch Siliciumbildung zum Theil schwarzbraun geworden war, getrennt und als eine poröse, leichte, lichtgelbliche, schwach grünstichige Masse erhalten. Die Analyse eines so gewonnenen Productes stimmte, so weit zu erwarten war, auf die Verbindung Mg_3N_2, nämlich:

	berechnet:	gefunden:	
Stickstoff.	28,00	27,82	27,86 Proc.
Magnesium	72,00	70,63	70,93 „

Bei anderen, unter verschieden starkem Erhitzen etc. hergestellten Präparaten schwankte der Stickstoffgehalt von 27,20 bis 28,33 Proc. Die vollkommene Nitridbildung gelingt ganz sicher, wenn für reichlichen Ammoniaküberschufs, lockere Lagerung des Magnesiums und hinreichend hohe Temperatur Sorge getragen wird. 2. *Die Darstellung aus den Elementen* verläuft viel langsamer. Ueber 10 bis 12 g Magnesiumpulver wurde in halb so langem Rohr und halb so langer Schicht als bei der obigen Darstellungsweise bei Rothgluth trockener, reiner Stickstoff geleitet. Hierbei trat anfangs eine starke Gasabsorption auf, die aber nach ein paar Stunden erheblich abnahm und nach sieben bis acht Stunden fast gänzlich aufhörte. Der Magnesiumstickstoff war nicht ganz gleichmäfsig im Aussehen, sondern hellgelblich bis dunkelgrau gefärbt, und ergab 25,17 bis 20,90 Proc. Stickstoff. Verfasser beobachtete, dafs sich das Magnesium weit einheitlicher azotirt, wenn man den Stickstoff nicht durch das Rohr leitet, sondern ihn bei sonst gleichem Verfahren in dem an der einen Seite zugeschmolzenen Rohre stagniren läfst. Die so dargestellten Präparate zeigten dieselben Eigenschaften wie die nach dem Verfahren mit Ammoniak dargestellten und ergaben: a) 26,80 und 27,09 Proc., b) 27,26 und 27,43 Proc. Stickstoff. Für die Analyse wurde die Substanz durch ca. 55 proc. Schwefelsäure zersetzt, wobei Ammoniakverluste nicht eintreten. Da der Magnesiumstickstoff mit Wasser sehr heftig reagirt, kann man ihn nur in ganz luftdicht schliefsenden Gefäfsen ohne Zersetzung aufbewahren, dagegen verhält er sich gegen Phenol, Triphenylphosphat, Benzylchlorid, Benzoësäureanhydrid nur wenig activ. *Bm.*

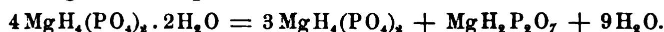
H. L. Wells u. G. F. Campbell. Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium. (Vgl. S. 459.) *Bdl.*

Julius Stoklasa. Studium über das Monomagnesiumphosphat[1]). — Beim Erhitzen des Magnesiumphosphats erhält man folgende Phasen. Zweistündiges Erhitzen bei 100 bis 170°:



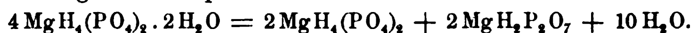
$$4\,MgH_4(PO_4)_2 . 2\,H_2O = 4\,MgH_4(PO_4)_2 + 8\,H_2O$$ (Verlust des Krystallwassers).

Einwirkung der Temperatur bei 175 bis 176°:



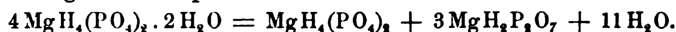
$$4\,MgH_4(PO_4)_2 . 2\,H_2O = 3\,MgH_4(PO_4)_2 + MgH_2P_2O_7 + 9\,H_2O.$$

Einwirkung der Temperatur bei 184°:



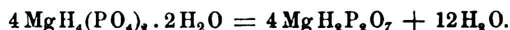
$$4\,MgH_4(PO_4)_2 . 2\,H_2O = 2\,MgH_4(PO_4)_2 + 2\,MgH_2P_2O_7 + 10\,H_2O.$$

Einwirkung der Temperatur bei 196°:



$$4\,MgH_4(PO_4)_2 . 2\,H_2O = MgH_4(PO_4)_2 + 3\,MgH_2P_2O_7 + 11\,H_2O.$$

Einwirkung der Temperatur bei 205°:



$$4\,MgH_4(PO_4)_2 . 2\,H_2O = 4\,MgH_2P_2O_7 + 12\,H_2O.$$

Einwirkung der Temperatur zwischen 205 bis 303°:



$$MgH_2P_2O_7 = Mg(PO_3)_2 + H_2O.$$

Auf frühere Versuche gestützt[2]), werden im Folgenden Unterschiede zwischen dem Magnesiumphosphat und den analogen Salzen des Calciums, Strontiums und Baryums aufgeführt. — Durch absoluten Alkohol wird das Magnesiumphosphat unter Bildung eines Diphosphates von der Formel $MgHPO_4 . 3\,H_2O$ zersetzt. Die ganze Reihe der Diphosphate, welche verschiedene Forscher angegeben haben, sind Gemische und Zersetzungsproducte des $MgHPO_4 . 3\,H_2O$. *Hz.*

Beryllium, Zink, Cadmium.

John Gibson. On Glucinum[3]). — Verfasser hat gefunden, dafs durch Anwendung von Ammoniumfluorid an Stelle von Kaliumfluorid die Verarbeitung von Beryllerden sehr vereinfacht wird. Das Ammoniumfluorid, oder vielmehr das Doppelsalz desselben mit Fluorwasserstoffsäure, wurde hergestellt durch Versetzen von Fluorammonium mit der äquivalenten Menge Fluorwasserstoffsäure, Eindampfen und Auskrystallisiren. Verschiedene Versuche, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, ergaben folgende Arbeitsweise: Man erhitzt in einer Eisenschale grobgepulverten Beryll mit der sechsfachen Menge des Fluorammonsalzes bis zur Dunkelrothgluth 10 bis 12 Stunden lang. Das Fluorberyllium wird darauf mit heifsem Wasser aus-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 67—75. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 29, Heft 4. — [3]) Chem. Soc. J. 63, 909—922.

gekocht, der Rückstand enthält dann fast alles Aluminium und Eisen. Die Masse mufs so weit erhitzt werden, bis sie braunroth wird, wodurch eine bessere Trennung erzielt wird. Aus der Lösung kann man das meiste Eisen entfernen durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von Ammoniak, doch darf kein Ueberschufs von Ammoniak angewandt werden, da sonst Beryllerde mit ausfällt. Man kann in der That nach Entfernung des Eisens fast alle Beryllerde mit Schwefelammonium ausfällen. Doch thut man besser, die ganze Lösung mit dem Eisen zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in einer Platinschale mit Schwefelsäure aufzunehmen, abermals einzudampfen und zu erhitzen bis zur beginnenden Zersetzung des Eisensulfates. Dann nimmt man von Neuem auf mit Wasser, oxydirt mit Salpetersäure und giefst die Lösung unter fortwährendem Rühren langsam in einen Ueberschufs von concentrirtem Ammoniumsesquicarbonat. Die Lösung ist klar, trübt sich aber beim Stehen. Zusatz von dem gleichen Volum Wasser fällt fast alles Eisen aus, das leicht zu filtriren ist. Den Rest fällt man mit Schwefelammon. Die letzten Spuren entfernt man mit Bleiacetat, oder besser mit Quecksilberchlorid, indem diese in Form ihrer Sulfide alles Eisen mitreifsen. Die Beryllerde wird auf diese Weise, bis auf Reste von 0,10 bis 0,22 Proc., ausgezogen. Diese Methode gestattet nur, eine rohe Beryllerde zu gewinnen. Bei Anwesenheit von Fluorsilicaten in dem Gemisch der Fluorverbindungen entstehen leicht unlösliche Berylliumverbindungen. Die Beobachtung Deville's, dafs beim Kochen von Thonerdehydrat mit Aluminiumfluorsilicatlösung alle Kieselsäure ausfällt und die Thonerde als Fluorid in Lösung geht, konnte Verfasser bestätigen und noch hinzufügen, dafs Eisen das gleiche Verhalten zeigt. *Ldt.*

J. Erskine Murray[1]) beschrieb einige Versuche über das elektrochemische Aequivalent des Zinks. Er schaltete Zellen mit Kupferelektroden in Kupfersulfatlösung und gleichzeitig Zellen mit Zinkelektroden in reiner, neutraler Zinksulfatlösung hinter einander in denselben Stromkreis und verglich die in gleichen Zeiten übergeführten Metallmengen. Wenn das elektrochemische Aequivalent des Kupfers bei einer Stromdichte von $^1/_{50}$ Amp. pro Quadratcentimeter 0,0003287 pro Ampère und Secunde beträgt, so ist das des Zinks im Durchschnitt 0,0003386. Die beste Stromdichte wurde zwischen $^1/_{210}$ bis $^1/_{30}$ Amp. pro Quadratcentimeter liegend gefunden. Bei stärkerer Dichte wurde der Zinknieder-

[1]) Electr. **31**, 125, 159; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 774.

schlag grobkrystallinisch, bei schwächerer ungleichmäfsig über die Kathodenoberfläche vertheilt erhalten. *Wy.*

Siemens u. Halske. Elektrolytische Abscheidung von Zink [1]). — Von der Ansicht ausgehend, dafs die Bildung von Zinkschwamm auf eine Zinkwasserstoffverbindung zurückzuführen sei, wird ein auf Zusatz von leicht Halogen abgebenden Substanzen beruhendes Verfahren zur Gewinnung von krystallinem Zink beschrieben. Als Zusätze zu der sauren Zinksulfatlösung sollen verwandt werden: schwache Chlor-, Brom- oder Jodlösung, oder unterchlorige oder unterbromige Säure, Chlor- oder Bromgas, wasserlösliche Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte organischer Körper, die das Halogen leicht abgeben. *Bs.*

G. Nahnsen. Zur elektrometallurgischen Gewinnung von Zink [2]). D. R.-P. Nr. 71155. — Da die Verwendung von Zinkdoppelsalzen bei der elektrolytischen Herstellung von Zink bedeutende Vorzüge besitzt, denen aber auch beträchtliche Nachtheile in der Bildung von festem Salz an der Anode u. dergl. entgegenstehen, so hat Nahnsen versucht, durch hohe Temperatur der Bäder den Mängeln der Methode zu entgehen, und schlägt eine bei etwa 60° zu elektrolysirende Flüssigkeit von 45 bis 90 g Zinksulfat und 300 bis 150 g Alkalisulfat pro Liter vor. *Bs.*

G. E. Cassel u. Fr. A. Kjellin in Stockholm. Elektrolytische Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkblende [3]). D. R.-P. Nr. 67303. — Durch Rösten des Erzes erhaltenes Zinksulfat soll als Kathodenflüssigkeit in einem Bade elektrolysirt werden, das eine Zinkplatte zur Kathode hat, während als Anode Eisen oder ein ähnliches Metall dienen soll, welches sich ebenfalls in der Lösung seines Sulfates befindet. Die beiden Lösungen sollen durch eine poröse Scheidewand getrennt sein. *Bs.*

Chr. Heinzerling [4]) (D. R.-P. Nr. 64435) beschrieb eine Gewinnung von Zink auf nassem Wege. Die Zinkoxyd in freiem Zustande enthaltenden Materialien werden mit concentrirter Chlormagnesiumlösung bei 2 bis 3 Atm. in geschlossenen Gefäfsen gekocht und die geklärte Lösung elektrolysirt. Nach Ausfällung des Zinks wird die Magnesiumchloridlauge nach Lösen etwa vorhandenen Magnesiumoxychlorids in Salzsäure wieder zur Zinkextraction verwandt. Die Extractionsrückstände können auf Eisen weiter verarbeitet werden. *Cr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 118—120. — [2]) Daselbst, S. 700—701. — [3]) Ber. 26, Ref. 456. — [4]) Daselbst, Ref., S. 64.

P. C. Choate[1]) (Amer. Pat. Nr. 489460) gab ein Verfahren zur Gewinnung von metallischem Zink an, welches darin besteht, dafs man bleihaltige Zinkerze mit reducirenden Substanzen in einem Ofen unter Zutritt von Luft erhitzt; der dadurch erhaltene Zinkbleirauch ist von den weniger flüchtigen Bestandtheilen des Erzes frei; er wird bis zur Entfernung der Bestandtheile, welche flüchtiger sind als das Zink, erhitzt und dann mit Kohle in einer Retorte reducirt, wobei geschmolzenes Blei und Zinkdämpfe erhalten werden. Letztere werden in Gegenwart des Bleies condensirt; die entstehende geschmolzene Legirung wird abgezogen; das Blei setzt sich durch seine Schwere ab, und das darüber stehende Zink wird abgezogen. *Cr.*

P. C. Choate[2]) (Engl. Pat. Nr. 530, 1893) berichtete über Verbesserungen in der Darstellung von metallischem Zink. Nach der von ihm patentirten Methode läfst sich Zink aus den complexen Zinkerzen („blendous galena“) erhalten, wenn bei dem Destillationsprocefs der Zinkstaub ca. 5 Proc. Blei oder Bleiasche enthält. *Cr.*

J. David. Improvements in Treating rich argentiferous Blende and other ores[3]). — Fein vertheilte Blende wird in salzsaurer Eisenchloridlösung, die Oxydationsmittel, z. B. Salpeter enthält, aufgeschlossen, und das ungelöste Erz kann dann nach dem üblichen Verfahren weiter behandelt werden. *v. Lb.*

H. R. Levis (Engl. Pat. Nr. 8467, 1892). Verbesserungen in der Behandlung von Erzen, welche Blende oder Zink in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Kupfer, Antimon, Schwefel oder anderen Elementen enthalten, und Apparate für diesen Zweck[4]). — Complexe Erze werden geröstet, die entwickelte schweflige Säure wird in Schwefelsäure verwandelt und diese dann zur Extraction des Zinks angewandt; die erhaltene Lösung von Zinksulfat wird geröstet und in näher angegebener Weise elektrolysirt. Die Kathoden sind aus Kohlen oder Blei, die Anoden aus Zink. Silber und Kupfer werden vor der Elektrolyse durch Zinkchlorid und Eisenspäne entfernt; Eisen wird als Eisenoxyd durch Zusatz von Chlorkalk entfernt. *Cr.*

W. R. Ingalls und F. Wyatt (Engl. Pat. Nr. 9817, 1893). Patentirte Fortschritte in der Behandlung von complexen schwefelhaltigen Erzen[5]). — Diese werden geröstet und die entwickelte

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 135. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 361. — [3]) Daselbst, S. 694 und Engl. Pat. Nr. 12491. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 766. — [5]) Daselbst, S. 767.

schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt; die gerösteten Erze werden mit Schwefelsäure behandelt und dann das Zink mit Natriumcarbonat gefällt; das dabei entstehende Natriumsulfat wird durch Kohle in Natriumsulfid umgewandelt und das dabei gebildete Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt, welche durch Einwirkung auf das Natriumsulfid Natriumdicarbonat und Schwefelwasserstoff liefert; das Dicarbonat wird in Carbonat verwandelt, welches wieder zur Fällung von Zink angewandt wird; der Schwefelwasserstoff wird verbrannt und dabei in schweflige Säure umgewandelt. Das Zinkcarbonat liefert durch Erhitzen Zinkoxyd und Kohlensäure. Das Oxyd und überschüssige Schwefelsäure werden verkauft. *Cr.*

H. A. Hünicke[1]) beschrieb ein Verfahren zur Verhüttung zinkhaltiger Bleisilbererze, welches darin besteht, dafs man das geröstete Erz und den zur Reduction erforderlichen Koks zuerst getrennt auf die erforderliche Temperatur erhitzt und dann abwechselnd in dünnen Schichten in einen Cupolofen bringt. Das Zink wird zu Metall reducirt und sofort verdampft, wobei es zu Oxyd verbrennt, aber keine Gelegenheit findet, sich an dem Koks festzusetzen und dessen Verbrennung zu verhindern; der Zinkoxydstaub wird in Kammern verdichtet; das Blei wird mit dem Silber zusammen fast momentan zu Metall reducirt und läuft dem Herde des Ofens zu. Die Methode fordert erhöhten Aufwand an Brennstoff und an Arbeit, doch sind die Betriebsergebnisse gut. *Cr.*

T. Parker, A. E. Robinson u. C. H. Parker[2]) beschreiben Verbesserungen zur Gewinnung von Zinkchlorid und Alkali- oder Erdalkalisulfaten und zur Darstellung von Zink und Chlor aus ihren Lösungen durch Elektrolyse. Sie rösten Zinksulfid oder -blende zusammen mit Alkali- oder Erdalkalichloriden, stellen daraus eine kalt gesättigte Lösung, die vortheilhaft die Salze in molekularen Mengen enthält, her, wobei Blei und Silber als unlösliche Chloride zurückbleiben, und elektrolysiren mit Zinkkathoden und Anoden aus Kohle oder Chromphosphid mit 1 Amp./qdm. *Ps.*

H. Lescour[3]) berichtete über die Reinigung arsenhaltigen Zinks. Die drei Methoden, welche zur Reinigung des Zinks von Arsen, Schwefel, Antimon und Phosphor angewandt werden, nämlich Schmelzen mit Salpeter, Behandlung mit Chlorammonium

[1]) Chem. Centr. **64**, I, 964, nach Engin. and Min. J. **54**, 606. — [2]) Engl. Pat. Nr. 982 vom 18. Januar 1892; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 276. — [3]) Compt. rend. **116**, 58—60.

oder mit Chlormagnesium führen nicht durch einmalige Anwendung zum gewünschten Resultat; dies läfst sich durch die Reaction mit Silbernitrat zeigen, indem man das Metall (1 g) mit verdünnter Salzsäure (10 ccm vom spec. Gew. 1,036) zusammenbringt und die Mündung des Gefäfses mit Fliefspapier bedeckt, welches mit einem Tröpfchen concentrirter Silbernitratlösung befeuchtet worden ist; das Papier färbt sich dunkel, wenn die erwähnten Elemente anwesend sind. — Das Zink mufs zur Reinigung zuerst mit Chlorammonium behandelt werden; dann wird es mit Salpeter geschmolzen und zuletzt wiederholt mit Chlorammonium behandelt; man kann in dieser Weise ein Product erhalten, welches keine Spur von Arsen, Antimon, Schwefel oder Phosphor enthält. Durch das Einwerfen des Chlorammoniums in das geschmolzene Zink tritt ein unangenehmes Umherspritzen ein; da das Chlormagnesium schwer darzustellen und aufzubewahren ist, kann man statt der genannten Chloride mit Vortheil Zinkchlorid anwenden, welches nach der Gleichung $3\,ZnCl_2 + 2\,As = 2\,AsCl_3 + 3\,Zn$ reagirt. *Cr.*

C. Poulenc. Ueber Fluorzink und Fluorcadmium [1]). — Wasserfreies Fluorzink, $ZnFl_2$, wird erhalten, wenn man metallisches Zink oder Chlorzink oder Zinkoxyd bezw. wasserhaltiges Fluorzink in einem Strom von Fluorwasserstoffgas erhitzt. Die bereits bei 800 bis 900° merklich flüchtige Verbindung bildet farblose, durchsichtige Nadeln vom spec. Gew. 4,84 bei 15°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in 95 proc. Alkohol. Wasserstoff bei Rothgluth reducirt das Fluorzink zu Zink, Luft und Wasserdampf bei höherer Temperatur bilden Zinkoxyd. Unter den gleichen Bedingungen liefert Schwefelwasserstoff Schwefelzink, Chlorwasserstoffgas Chlorzink. Das Fluorcadmium, $CdFl_2$, welches nach den gleichen Methoden darstellbar ist wie das Fluorzink, hat die Dichte 6,64 und ist im Gegensatz zum Fluorzink selbst bei 1200° noch nicht flüchtig. Das chemische Verhalten entspricht vollkommen dem des Fluorzinks. *H.*

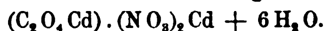
H. L. Wells u. G. F. Campbell. Ueber die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium. (Vgl. S. 459.) *Bdl.*

H. L. Wells und P. F. Walden. Ueber die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Cadmium. (Vgl. S. 458.) *Bdl.*

G. Wyrouboff. Krystallform des Cadmiumoxalonitrates [2]). — Löst man gleich viel oxalsaures und salpetersaures Cadmium in

[1]) Compt. rend. **116**, 581. — [2]) Zeitschr. Kryst. **21**, 270.

verdünnter Salpetersäure und verdunstet bei 30 bis 35°, so entstehen trikline Krystalle der Verbindung:



$$(C_2O_4Cd).(NO_3)_2Cd + 6H_2O.$$ *v. Lb.*

Blei.

J. B. Hannay. On the metallurgy of lead[1]). — Der Verfasser zeigt, dafs man aus dem geschmolzenen Gemenge von Blei und Bleisulfid das letztere auskrystallisiren kann. Das specifische Gewicht des Bleisulfides ist 7,766 und nicht 7,585. Bei der Reaction $PbS + PbSO_4 = Pb_2 + 2SO_2$ nimmt der Verfasser eine intermediäre Bildung einer Verbindung PbS_2O_3, welche flüchtig sein soll und die Reaction sehr complicirt machen würde. Die fractionirte Auskrystallisation von Bleisulfid aus der Bleischmelze will der Verfasser bei der Aufarbeitung des Bleiglanzes technisch verwerthen. *v. Lb.*

M. Foerster[2]) (D. R.-P. Nr. 64615) beschrieb ein Verfahren und einen Ofen zur Gewinnung von Blei. Feurigflüssiges Schwefelbleimaterial läfst man in bereits hocherhitztes, oxydisches Bleimaterial in bestimmter Menge einfliefsen, wobei ohne weitere äufsere Erwärmung metallisches Blei und schweflige Säure entstehen. Die letztere läfst sich zur Schwefelsäurefabrikation verwenden. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein um eine verticale Axe drehbarer Flammofen, der durch eine Scheidewand in zwei von einander getrennten Kammern getheilt ist, von welchen abwechselnd eine zur Vorwärmung des Schwefelbleies benutzt und in diesem Falle mit der Feuerung und dem Fuchse verbunden wird, während in der anderen sich die Umsetzung zwischen den feurigflüssigen Bleioxyden und dem vorgewärmten Schwefelblei vollzieht. *Cr.*

Farnham Maxwell Lyte. Procédé pour obtenir du plomb pur et, comme produits accessoires, du chlore et des sulfates[3]). — Das patentirte Verfahren besteht darin, dafs man Bleisulfat mit einer concentrirten kochenden Lösung von Alkalichlorid, eventuell unter Zugabe von Magnesiumchlorid, behandelt. Es bildet sich Bleichlorid, welches sich gröfstentheils beim Erkalten aus der Lösung des gebildeten Alkalisulfats abscheidet. Das Alkalisulfat krystallisirt nach Abscheidung des Silbers durch Zink bei weiterem Abkühlen aus. Das gebildete Bleichlorid wird elektrolysirt. Bleiglanz wird durch Rösten bei niederer Temperatur mit einer

---

[1]) Chem. News 67, 291. — [2]) Ber. 26, Ref., 108. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, Patente, 291.

äquivalenten Menge Chlornatrium direct in ein Gemisch von Bleichlorid und -sulfat (Chlorosulfat) verwandelt, neben welchen sich Natriumsulfat bildet. *Bm.*

A. Bonnet. Sur quelques propriétés des oxydes de plomb [1]). — Während beim Beizen mit Alkaliplumbaten die Baumwolle der schädlichen Oxydation des gebildeten Superoxydes unterliegt, ist dieser Nachtheil bei Anwendung von Plumbiten nicht vorhanden. Das Bleioxyd schlägt sich auf der Faser nieder, so dafs Campeche, Sumach und Gelbholzextract schöne Lacke geben. Permanganatlösung giebt noch bei einer Verdünnung von 0,25 g auf den Liter eine deutliche braune Färbung der Faser. Vanadium in Spuren in einer Lösung von Ammoniumchlorid giebt einen gelben Niederschlag auf der Faser. Gold, Silber, Quecksilber, Eisen, Kobalt, Nickel in der Hitze geben sehr deutliche Niederschläge, welche es ermöglichen, die so präparirte Faser als Reagenz zu benutzen. *v. Lb.*

L. Michel. Krystallisation von Mennige und Bleisuperoxyd [Plattnerit] [2]). — Bleicarbonat, Kalium- und Natriumnitrat bei 300° geschmolzen, liefern orangegelbe Prismen von Mennige mit paralleler Auslöschung, Bleioxyd mit Kali dagegen dunkelbraune, lange Prismen mit Basis, optisch einaxig, von Bleisuperoxyd. *v. Lb.*

Perry F. Nursey. Fabrication d'un blanc de plomb inoffensif [3]). — Verfasser bespricht die einzelnen Verfahren zur Fabrikation von *Bleiweifs*, zunächst das *alte holländische Verfahren*, das, noch weit verbreitet, trotz aller Schutzvorrichtungen immer noch zahlreiche Opfer fordert. Die erste Verbesserung der Bleiweifsfabrikation rührt von Thénard aus dem Jahre 1790 her, andere Processe, die weniger Zeit und Handarbeit als das holländische Verfahren erfordern, sind von Martin, Lewis-Bartlett, Mac-Ivor, Freeman u. A. vorgeschlagen resp. auch in die Praxis eingeführt worden. Am gefahrlosesten ist das erst 1893 aufgekommene Verfahren der White Lead Company in Possil-Park bei Glasgow. Es besteht darin, Bleiglanz in besonderen Oefen zu Bleisulfat zu oxydiren, das Product zu condensiren, zu waschen und zu trocknen. Der Bleiglanz wird schaufelweis auf den glühenden Koks geworfen, verflüchtigt sich fast momentan und wird dabei durch die heifse Luft, die noch besonders zugeführt wird, rasch oxydirt und in Condensationskammern auf-

---

[1]) Compt. rend. **117**, 518—519. — [2]) Zeitschr. Kryst. **21**, 264. — [3]) J. of the Society of Arts, 1893; Ref.: Monit. scientif. [4] **7**, 476—482.

gefangen. In die letzte Kammer wird Dampf eingeblasen und die Gase in Condensationskammern getrieben, wo sie durch Wasser streichen, welches die letzten Antheile Bleiweifs niederschlägt. Von Zeit zu Zeit wird der verdichtete Bleirauch aus den Kammern entfernt, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Das nach diesem schnell und billig arbeitenden Verfahren erhaltene Bleiweifs soll an Farbe, Deckkraft und Dauerhaftigkeit die nach anderen Verfahren erhaltenen Bleiweifsproducte übertreffen. Vor allem aber ist Bleikrankheit in den Fabriken bei diesem Processe bisher nicht beobachtet worden und liegt sein Vorzug, d. h. seine Gefahrlosigkeit, schon darin, dafs nur völlig reines, unlösliches Bleisulfat statt der bei den anderen Verfahren unreinen Bleicarbonat- und -sulfatgemische fabricirt wird. *Rh.*

Manent[1]) giebt ein neues Verfahren zur Fabrikation von Bleiweifs an. Eine auf 15 bis 19° gehaltene Lösung von je 1 kg Bleinitrat und Ammoniumnitrat in 20 Liter Wasser wird zwischen Bleielektroden mit $D_{A,\,qcm} = 1{,}5$ Amp. elektrolysirt. Dann leitet man Kohlensäure ein. *Ps.*

Nicolaieff[2]) beschreibt ein Verfahren zur Bereitung von Bleiweifs durch Elektrolyse von Handelsblei oder silberhaltigem Blei. In einem 3 Proc. concentrirte Salpetersäure enthaltenden Bade läfst man einen Strom von $D_{qm} = 90$ bis 100 Amp. zwischen Anoden aus Handelsblei und Kathoden aus Kohle oder Blei übergehen. Enthält das Blei Silber, so fällt man letzteres mit Kohlenanoden und Silberkathoden. Die abgehobene Bleilösung wird neutralisirt und durch Kohlensäure gefällt. Ist das Blei sehr rein, so wird als Elektrolyt eine Lösung verwendet, die je 5 bis 10 Proc. Natrium-, Kalium- und Ammoniumnitrat enthält. Die Kohlensäure wird gleich bei Stromschlufs eingeleitet. Die Stromdichte darf 100 bis 110 Amp. betragen. Die Elektrolyse wird ausgeführt in Gefäfsen aus feuerfestem Thon oder in Holzbottichen, die entweder mit einer Lage eines Gemisches von Bleiweifs und Ceresin und darüber mit einer aus Ceresin allein bedeckt oder mit Blei ausgeschlagen sind, das dann zugleich als Kathode dient. *Ps.*

C. A. Stevens. Herstellung von Bleiweifs auf elektrischem Wege[3]). D. R.-P. Nr. 68145. — Blei wird elektrolytisch in Salpetersäure aufgelöst und die so erhaltene Lösung weiter auf basisches Bleicarbonat verarbeitet, so dafs von der eigentlich elek-

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 220140 vom 15. März 1892; Monit. scientif. [4] 7, Brevets, 52. — [2]) Franz. Pat. Nr. 222215 vom 8. Juni 1892; Monit. scientif. [4] 7, Brevets, 91. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 304.

trischen Herstellung des Bleiweifses nicht die Rede sein kann, wie dies etwa bei Fällungselementen der Fall ist. *Bs.*

Matthens et Noad. Perfectionnements dans la fabrication de la céruse et de peinture de couleur [1]). — Man löst irgend ein Bleisalz in einer Lösung von einer Unze (28,35 g) Essigsäure von 40° B. und einer Unze Glycerin auf eine Gallone (4,543 Liter) Wasser, dafs auf die Gallone Lösung 20 Unzen (567 g) Bleihydroxyd kommen, rührt 48 Stunden bis zur Lösung und leitet dann Kohlensäure ein, nicht über 1 Kubikfufs (28,326 Liter) auf je 7 Pfd. (3,173 kg) Blei. Das Carbonat wird dann getrocknet, nachdem man zuvor die Säure abgestumpft hat. Um Blau zu fabriciren, setzt man zu dem mit Kohlensäure völlig gesättigten Bleicarbonat Ferrocyankalium, genügend, um 1 Proc. umzuwandeln, hinzu, rührt und giebt $2^1/_2$ Proc. Eisenchlorid zu, rührt wieder 15 Minuten und fügt Säure in solcher Menge hinzu, dafs der gewünschte Farbton entsteht. *v. Lb.*

W. Smith und W. Elmore. Bleiweifsherstellung [2]). — Das Patent betrifft die Maschineneinrichtung für eine Darstellung von Bleiweifs aus Bleiglätte, Ammoniumacetat und Kohlensäure. *v. Lb.*

A. B. Browne. Verbesserungen in der Fabrikation von Bleiweifs [3]). — Bei der Elektrolyse von Alkaliacetat oder Nitrat in wässeriger Lösung mit einer Bleianode bildet sich an dieser lösliches Bleisalz, das durch an der Kathode entstehendes Aetzkali als sehr feines Bleihydroxyd fällt und Alkalisalz regenerirt. Das Hydroxyd läfst man absitzen und zieht dann die Lösung ab, darauf setzt man es einem Kohlensäurestrom oder besser der langsamen Einwirkung der Atmosphäre aus, um das gewünschte Bleiweifs zu erhalten. *v. Lb.*

K. H. Mertons. Ueber den Einflufs des Calciumchlorids auf die Fällung von Blei als Sulfid [4]). — Während gewöhnlich zur Lösung von Bleisulfid ein bedeutender Ueberschufs von Salzsäure erforderlich ist, genügt nach den Beobachtungen des Verfassers bei Gegenwart von Chlorcalcium ein weit geringerer Ueberschufs der Salzsäure, um Bleisulfid zu lösen. Die Redaction des Pharm. Centr.-H. bestätigt diese Beobachtung. *Mt.*

A. van de Velde. Ueber colloidales Bleichlorid [5]). — Vermischt man die Lösungen löslicher Bleisalze organischer Säuren

---

[1]) Monit. scientif. 7, Brevets, 210 und Franz. Pat. Nr. 227236. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 650—651 und D. R.-P. Nr. 71144. — [3]) Chem. Centr. **64**, II, 958 oder Chem. Soc. Ind. J. **12**, 701; Engl. Pat. Nr. 8345. — [4]) Chem. Centr. **64**, II, 156; Pharm. Centr.-H. **34**, 273—274. — [5]) Chemikerzeit. **17**, 1908.

mit Lösungen der Alkalichloride, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag mit krystallinischem Chlorblei gemengt, welcher trübe mit durch das Filter geht und sich in der Kälte einige Zeit aufbewahren läfst; durch Salzsäure entsteht stets krystallinisches Chlorblei, ebenso in sehr verdünnten Lösungen. *v. Lb.*

Eleanor Field. Note on the interactions of alkali metal haloids and lead haloids and of alkali metal haloids and bismuth haloids [1]). — Beim Kochen von Bleihaloid mit 30 Thln. Kaliumjodid oder Ammoniumjodid und 75 Thln. Wasser entsteht $(PbJ_2)_3 . (KJ)_4$ bezw. $(PbJ_2)_3 . (NH_4J)_4$ in gelben Nadeln, bei 6 Thln. Alkalichlorid, 50 Thln. Wasser und 1 Thl. Bleijodid entsteht PbJCl. Aus 5 Thln. Bleichlorid, 1 Thl. Alkalijodid und 250 Thln. Wasser entsteht $PbJ_2 . 3PbCl_2$ und $PbJ_2 . 5PbCl_2$. Daher kann man bei grofsem Ueberschufs des Alkalijodides das ganze Bleichlorid in Jodid verwandeln. Dagegen wird gezeigt, dafs beim Wismuth nicht einfach das Mengenverhältnifs, sondern auch die Natur der Componenten von Einflufs auf das fallende Doppelsalz ist. *v. Lb.*

H. L. Wells und W. R. Johnston. Ueber die Ammoniumbleihalogenide [2]). — Nach den bisherigen Kenntnissen bildete die Zusammensetzung der Ammoniumbleihalogenide insofern eine Anomalie, als sie sich nicht, wie bei den übrigen Ammoniumdoppelhalogeniden, auf das Schema der Alkalidoppelhalogenide zurückführen liefs. Verfasser haben wegen dieser unerklärlichen Ausnahme diese Verbindungen nochmals einer Untersuchung unterzogen und dabei gefunden, dafs die bisherigen Formeln unrichtig sind, und dafs sich diese Doppelsalze vollständig den entsprechenden Alkalisalzen in ihrer Zusammensetzung anschliefsen. Namentlich sind die von André [3]) gefundenen Resultate ausnahmslos unrichtig, alle seine Salze existiren nicht, vielmehr lassen sich alle Ammoniumbleihalogenide auf drei Typen zurückführen:

I. Typus 2:1	II. Typus 1:1	III. Typus 1:2
—	$3NH_4PbCl_3 . H_2O$	$NH_4Pb_2Cl_5$
$(NH_4)_2PbBr_4 . H_2O$	—	$NH_4Pb_2Br_5$
—	$NH_4PbJ_3 . 2H_2O$	—

Diese Verbindungen sind genau analog den entsprechenden Kaliumverbindungen. Das *Chlorid*, $3NH_4PbCl_3 . H_2O$, entstand durch Auflösen von Bleichlorid in einer concentrirten, als kalt gesättigten Lösung von Chlorammon. Das Salz fiel in der Wärme aus in farblosen Prismen. Wird die Lösung verdünnter angewandt, so

[1]) Chem. News 67, 157. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 117—127. — [3]) Compt. rend. 96, 435, 1502; JB. f. 1883, S. 392—394.

entsteht das Chlorid vom Typus III, $NH_4 . Pb_2Cl_5$, das orthorhombische Prismen bildet. Concentrirte Bromammonlösungen führen zu dem Bromid vom Typus I, Gruppen von stark lichtbrechenden, dünnen Prismen. Durch geringes Verdünnen der Lösungen erhält man sofort das Salz vom Typus III, quadratische Plättchen, die im Lichte etwas dunkeln. Das *Ammoniumbleijodid*, $NH_4PbJ_3 . 2H_2O$ (Typus II), wurde immer erhalten und bildet blafsgelbe, seidenartige Krystalle. Verfasser haben dann die Versuche André's wiederholt, sind aber zu den oben bezeichneten Resultaten gelangt, auch auf dem zweiten möglichen Wege zur Erlangung dieser Salze durch Kochen der Chlor- resp. Bromammonlösungen mit Bleioxyd. Der sich hierbei oft bildende, am Glase sehr fest haftende Körper, dem André eine complicirte Formel giebt, erwies sich als in ungewöhnlicher Form krystallisirtes Chlorammon. Bei Modification der Versuche, nämlich durch Kochen von Chlorblei in Chlorammonlösung mit viel Ammoniak, wurde Bleioxychlorid, $PbClOH$, erhalten, kleine blättrige Krystalle. Ein gemischtes Halogenid vom Typus II wurde erhalten durch Auflösen von Bleijodid in Chlorammonlösung. Das Salz hat die Formel $NH_4Cl . PbJ_2 . 2H_2O$, hat gleiches Aussehen wie das Doppeljodid, nur ist es blasser. Diese Formel ist die richtige für die beiden von Poggiale[1]) und Völkel[2]) aufgeführten Salze, welche mit einander identisch sind. Richtiger zu schreiben ist die Formel: $NH_4Pb(Cl, J)_3\ 2H_2O$. Die Verhältnisse von Cl und J sind nicht immer gleich, da es gelingt, mehr oder minder grofse Mengen von Jod aus dem Salz zu verdrängen und durch Chlor zu ersetzen. Gemenge von Bleidoppelhalogeniden scheinen zu existiren, wie auch schon Herty[3]) gefunden zu haben scheint. *Ldt.*

Wyatt W. Randall. On the double chlorides of lead and ammonium[4]). — Der Verfasser weist durch eine eingehende quantitative Untersuchung nach, dafs die Chlorammoniumbleidoppelsalze von G. André[5]), welche dem Gesetz von Remsen[6]) nicht zu folgen scheinen, keine einheitlichen Körper sind mit zwei Ausnahmen: $(PbCl_2)_2NH_4Cl$ und $(PbCl_2)(NH_4Cl)_2$. Diese aber passen auch in den Rahmen des Gesetzes hinein. *v. Lb.*

H. L. Wells. Ueber die Cäsium- und Kaliumbleihalogenide[7]). — Da der Verfasser bei einer Arbeit über die Cäsiumbleihaloide auf einen Typus Cs_4PbCl_6 und Cs_4PbBr_6 gestofsen ist, welcher

---

[1]) Compt. rend. **20**, 1180. — [2]) Pogg. Ann. **62**, 252. — [3]) Amer. Chem. J. **15**, 81. — [4]) Daselbst, S. 494—504. — [5]) Compt. rend. **96**, 435; JB. f. 1883, S. 392—394. — [6]) Amer. Chem. J. **11**, 291 und JB. f. 1889, S. 185. — [7]) Sill. Am. J. **45**, 121 und Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 195—210.

mit dem Remsen'schen Gesetz in Widerspruch steht, und dieses Gesetz auch andererseits die Existenz von Boullard's Salz, K_4PbJ_3, in Zweifel zieht, so hat Verfasser folgende Salze dargestellt: $3KPbCl_3 + H_2O$, KPb_2Cl_5, $K_2PbBr_4 + H_2O$, $3KPbBr_3 + H_2O$, $KPbBr_3 + H_2O$, KPb_2Br_5 und $KPbJ_3 + 2H_2O$, wobei sich weder Boullard's Salz, noch die entsprechende Chlor- und Bromverbindung befindet. Die Betrachtungen der vorhandenen Literatur faſst der Verfasser in das Resultat zusammen, daſs keine Kaliumbleihalogenide richtig beschrieben worden sind, wenn man das Krystallwasser mit in Betracht zieht, ausgenommen die zwei von Remsen und Herty dargestellten: $KPbBr_3 + H_2O$ und $KPbJ_3 + 2H_2O$. Dargestellt wurden die Salze in der Weise, daſs die heiſsen, wässerigen Lösungen der Bleihaloide und der Alkalihaloide heiſs vermischt und durch Erkalten die Salze auskrystallisiren gelassen wurden. Dabei wurden die Mischungsverhältnisse stufenweise abgeändert. Die Salze werden alle durch Wasser zersetzt. Zu ihrer Entstehung ist ein groſser Ueberschuſs an Alkalihalogenid nöthig. Deshalb gestattet auch die gröſsere Löslichkeit der Cäsiumsalze mit mehr Alkali verbundene Doppelsalze zu gewinnen. Dabei ist sehr auffallend, daſs mit dem sehr löslichen Jodkalium und Jodcäsium je nur ein Doppelsalz gebildet wird. Die Kaliumdoppelsalze sind löslicher als die Cäsiumdoppelsalze. Die Salze sind farblos mit Ausnahme von $CsPbCl_3$, welches blaſsgelb, und $CsPbBr_3$, welches blaſsorange ist. Letztere Verbindung ist auch dimorph. *v. Lb.*

Charles H. Herty. Mixed double halides of lead and potassium[1]. — Bromblei wurde in Jodkaliumlösung in wechselnden Mengen beider Salze gelöst, es krystallisirte jedoch stets nur $KPbJ_3 . 2H_2O$ aus. Löste man aber Jodblei in Bromkaliumlösung, so erhielt man isomorphe Mischungen von $KPbJ_3 . H_2O$ und $KPbBr_3 . H_2O$, daneben aber, wenn die Lösung verdünnt war, wasserfreie, tafelförmige Krystalle, welche als ein Gemenge von $KPbJ_3$, $KPbBr_3$ und $PbBr_2$ angesprochen wurden. Jod findet sich jedenfalls in den Salzen, welche beim Lösen von Jodblei entstehen, aber eine Lösung, die 12,34 g Bromkalium, 20,9 g Jodkalium und 9 g Jodblei enthält, giebt schon reines $KPbJ_3 + 2H_2O$. *v. Lb.*

Charles H. Herty. Mixed double halides of lead and potassium[2]. — Ursprünglich war nur ein Bromkaliumbleidoppelsalz, $KPbBr_3 + 2H_2O$[3], bekannt, und es hatte deshalb keinen

[1] Amer. Chem. J. 15, 81—105. — [2] Daselbst, S. 357—359. — [3] Daselbst 14, 124.

Zweck, die Salze quantitativ zu untersuchen, welche sich bei Zusatz von Jodkalium in wechselnden Mengen bilden. Aber seit der Entdeckung [1]) von weiteren sah sich der Verfasser veranlaſst, solche Analysen zu machen. Sie zeigten, daſs bei Gegenwart von viel Jod $KPbBr_3 + H_2O$ entsteht, bei Anwesenheit von Spuren Jod $K_2PbBr_4 + H_2O$. *v. Lb.*

H. L. Wells. Ueber einige eigenthümliche Halogenverbindungen des Kaliums und des Bleies [2]). — Wenn man zu einer gesättigten Lösung von Jodkalium Bleijodid und Jod fügt, so krystallisiren sehr allmählich glänzende, schwarze Prismen von $K_3Pb_2J_8 + 4H_2O$ aus, die sich mit Wasser und Alkohol zersetzen. Sie schlieſsen Mutterlauge ein. Analog erhält man $K_3Pb_2Br_8 + 4H_2O$ als dunkelbraune, feste, scharf begrenzte Prismen, welche keine Mutterlauge einschlieſsen, aber an der Luft unter Abgabe von Brom weiſs werden. *v. Lb.*

H. L. Wells. Ueber die Rubidiumbleihalogenide, sowie Uebersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleies [3]). — Die Rubidiumbleihalogenide wurden auf gleichem Wege wie die Ammondoppelhalogenide erhalten. Aus concentrirten Lösungen wurden das *Chlorid*, $2Rb_2PbCl_4 . H_2O$ (Typus I), und das *Bromid*, $2Rb_2PbBr_4 . H_2O$ (Typus I), erhalten, farblose, dünne Prismen; aus verdünnten Lösungen die Salze vom Typus III, $RbPb_2Cl_5$ und $RbPb_2Br_5$, ersteres Prismen, letzteres quadratische Tafeln. Von Jodiden wurde nur das Salz $RbPbJ_3 . 2H_2O$ (Typus II) erhalten, blaſsgelbe, dünne Prismen, die an der Luft rasch verwittern, wobei sie beim Entweichen des ersten Krystallwassers dunkel werden, um dann wieder die blaſsgelbe Farbe anzunehmen. Aus einer Uebersicht der gefundenen Doppelhalogenide ergiebt sich Folgendes: Salze vom Typus 4 : 1 existiren nur für Cäsium. Die Cäsiumsalze sind alle wasserfrei, die Rubidium- wasserärmer als die Kaliumsalze. Die Salze vom Typus II (1 : 1) sind die häufigsten, hierher gehören alle Jodide; die Salze vom Typus III (1 : 2) sind alle wasserfrei, in diesem Typus bilden sich eine Reihe von Salzen mit gemischtem Halogen. Hierher gehört jedenfalls auch das neuerdings von Herty [4]) beschriebene Salz von olivgrüner Farbe, das höchst wahrscheinlich nach $KPb_2(BrJ)_5$ zusammengesetzt ist. *Ldt.*

H. Friedrich. Bleitetrachlorid [5]). — Zur Aufklärung einer Differenz zwischen seinen Angaben und denen von Classen und

---

[1]) Sill. Am. J. **45**, 121. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 346—351 oder Sill. Am. J. **46**, 190. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 128—132. — [4]) Amer. Chem. J. **15**, 93. — [5]) Monatsh. Chem. **14**, 505—520 und Ber. **26**, 1434.

Zahorsky giebt der Verfasser seine Darstellungsmethode für Bleitetrachloridchlorammonium an, für das er die Formel $PbCl_4\,2\,NH_4\,Cl$ findet. Bleichlorid wird im Verhältnifs 1:20 in starke Salzsäure eingetragen und bei 10 bis 15° mit Chlor gesättigt. Unter allmählicher, fast vollständiger Lösung erhält man eine dunkelgelbe, völlig klare Flüssigkeit, der Bodensatz kann durch Hinzufügen von Salzsäure und weiteres Einleiten von Chlor in Lösung gebracht werden. Dann fügt man die für zwei Moleküle berechnete Menge Chlorammonium, die in der zehnfachen Menge Wasser gelöst ist, zu, dabei wird mit Eis gekühlt. Das abgeschiedene Salz wird unter Eiskühlung filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Die abweichende Formel von Classen und Zahorsky, $PbCl_4\,2^1/_2\,NH_4Cl$, rührt nach der Ansicht des Verfassers von mitauskrystallisirtem Salmiak her, da es von ihm nachgewiesen ist, dafs solcher stets mitauskrystallisirt, wenn man concentrirte Salmiaklösung anwendet. Das Salz krystallisirt regulär. Durch allmähliches Eintragen in die etwa 30fache Menge concentrirte, mit Eis gekühlte Schwefelsäure, kann man eine völlig klare, das Licht stark brechende, schwere Flüssigkeit, $PbCl_4$, abscheiden. Dieselbe wird mit eiskalter, concentrirter Schwefelsäure gewaschen. Unter Schwefelsäure ist sie leicht aufzubewahren. An der Luft raucht sie stark. Bei 105° tritt explosionsartige Zersetzung ein. Das specifische Gewicht beträgt 3,18 bei 0°. Durch Kältemischungen wurde sie zum Erstarren gebracht. Der Schmelzpunkt ist — 15°. Fügt man auf einem mit Eis gekühlten Uhrglase einige Tropfen kalten Wassers hinzu, so bildet sich ein krystallinischer, gelber Körper, vermuthlich ein Hydrat, welches beim Erwärmen sich unter Knistern und Spratzen zersetzt. Kalium und Natrium schwimmen auf kaltem Bleitetrachlorid, indem sich allmählich ein brauner Ueberzug, vermuthlich von PbO_2, bildet. Beim Erwärmen tritt beim Natrium lebhafte Reaction, beim Kalium Explosion ein. Die Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen zu werden, theilt die Verbindung offenbar mit Zinntetrachlorid und Germaniumtetrachlorid. *v. Lb.*

H. L. Wells. Ueber einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid [1]. — Um das von Nikoljukin bereits im Einschmelzrohre dargestellte $PbCl_6(NH_4)_2$ zu gewinnen, wurde ein Ueberschufs von Bleisuperoxyd mit wenig verdünnter Salzsäure bei 0° übergossen, filtrirt und kalt gesättigte, salzsaure Salmiaklösung zugesetzt. Das Salz scheidet sich als gelber Niederschlag ab. $PbCl_6K_2$ ist ein

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 335—340 oder Sill. Am. J. **46**, 180.

gelber Niederschlag. Aus einer Lösung von 65 g Rubidiumchlorid und 4 g Chlorblei in 250 ccm Wasser fällt auf Zusatz von 250 ccm concentrirter Salzsäure ein gelber, krystallinischer Körper, $PbCl_6Rb_2$. Beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Cäsium- und Bleichlorid entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von $PbCl_6Cs_2$; setzt man aber starke Salzsäure zu, so fällt ein braunes Salz von derselben Zusammensetzung und regulärer Krystallform. *v. Lb.*

J. Morel. Dimorphismus des Bleinitrates [1]. — Aus der Lösung des Bleinitrates in rauchender Salpetersäure krystallisirt das Salz beim Abkühlen zuweilen in monoklinen Formen, ähnlich denen des Natriumchlorates, aus, welches ja auch für gewöhnlich tetraedrisch, regulär krystallisirt. *v. Lb.*

Kupfer.

V. Vedrödi. Das Kupfer als Bestandtheil der Sandböden und unserer Culturgewächse [2]. — Durch frühere Untersuchungen war nachgewiesen worden, dafs eisenhaltige Mergel und Thonböden Kupfer enthalten, und dafs dasselbe in die Pflanzen übergeht, die auf solchen Böden wachsen. Vedrödi hat nun nachgewiesen, dafs Kupfer auch in den Sandböden vorkommt, und zwar enthält der Flugsand weniger davon als der mehr gebundene Sand. Sämmtliche Pflanzen, die auf solchen Sandböden wachsen, sind kupferhaltig; die Samen solcher Pflanzen enthielten ungefähr viermal so viel Kupfer als der Boden. Das Kupfer wird also in der Pflanze aufgespeichert und dürfte daselbst bei einem physiologischen Processe eine Rolle spielen. *Ld.*

Roberts-Austen [3] hat den Einflufs von Verunreinigungen auf Kupfer untersucht; besonders bespricht er den Einflufs von Arsen und Wismuth auf Kupfer bezüglich der Anwendung des letzteren zu Feuerbüchsen, sowie auch zu Röhren. Er kommt zu der Ansicht, dafs der Einflufs geringer Mengen fremder Elemente auf Kupfer, wie auch auf andere Metalle sehr wesentlich von ihren Atomvolumen abhängt. Mechanische Prüfungen genügen allein nicht, um diesen Einflufs zu zeigen; daher wurde der Versuch gemacht, die thermischen Veränderungen zu studiren, welche beim Erhitzen und Abkühlen des Metalles erfolgen, ein Verfahren, welches schon beim Eisen gute Dienste geleistet hat, welches

---

[1] Zeitschr. Kryst. 21, 286—287. — [2] Chemikerzeit. 17, 1932. — [3] Daselbst, S. 611.

Metall nach Osmond in zwei allotropischen Modificationen existiren kann; die Anwendung des Verfahrens auf Kupfer ergab keinen sicheren Beweis dafür, dafs das Metall in zwei allotropischen Formen auftritt; doch ist es wahrscheinlich, dafs zwei Modificationen existiren, denn das specifische Gewicht des elektrolytischen Kupfers ist 8,2, während das des gewöhnlichen Kupfers 8,9 ist. — Abgesehen für elektrische Zwecke zeigen die Versuchsresultate, dafs es nicht anzurathen ist, auf die Gewinnung von reinem Kupfer für Handelszwecke Mühe und Zeit zu verwenden. Das reine Kupfer scheint zu weich und zu dehnbar zu sein. *Cr.*

W. Hampe [1]) berichtete über das Verhalten des geschmolzenen Kupfers gegen Grubengas. Bei der Einwirkung von Methan auf schmelzendes Kupfer tritt Dissociation ein, und das Kupfer bedeckt sich mit einer zusammenhängenden papierdicken Schicht graphitglänzender Kohle; die erhaltenen Kupferbarren waren porös, indem das schmelzende Kupfer Wasserstoff aufgenommen und beim Erkalten wieder abgegeben hatte. *Cr.*

C. A. Hering. Die elektrolytische Raffination von Kupfer nach dem Procefs Thofehrn [2]). — 20- bis 25proc. Kupfersulfatlösung, zu 5 bis 6 Proc. angesäuert, wird bei 35° mittelst Durchblasen eines Luftstromes gereinigt und elektrolysirt. Die Anoden bestehen aus gegossenen Platten von Flammofenkupfer. *Bs.*

G. Blattner und B. Kestner. Ueber ein neues Verfahren zur Extraction des Kupfers der Pyritabbrände, mit gleichzeitiger Gewinnung von Chlor. Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf Pyritrückstände [3]). — Um bei steigendem Preise des Kupfers dieses werthvolle Metall auch aus den Pyritabbränden der Schwefelsäurefabriken zu gewinnen, wurde zunächst eine Untersuchung dieser Abbrände bewerkstelligt, welche ergab, dafs bei allen Pyriten das Kupfer in drei Formen zurückbleibt. Es ist erstens als Sulfat, also wasserlöslich, zweitens als Oxyd, also in Salzsäure löslich, und drittens als Sulfid, also nur in Salpetersäure löslich, in den Abbränden vorhanden. Die letzte Form läfst sich bei geeigneter Leitung der Röstung auf 5 Proc. des Gesammtkupfers in den spanischen Pyriten herabdrücken, während sie sich in den Abbränden anderer Pyrite mindestens auf der Höhe von 25 bis 40 Proc. hält. Durch Ueberleiten von Salzsäuregas und Luft über die zerkleinerten Abbrände bei dunkler Rothgluth wird erreicht, dafs alles Kupfer in das lösliche Chlorid übergeht, ohne

---

1) Chemikerzeit. 17, 1692. — 2) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 52, 53; Ref.: Chemikerzeit. 17, Rep., 59. — 3) Chemikerzeit. 17, 466—467.

dafs das Eisenoxyd angegriffen wird, und dafs der Rest der Salzsäure in einer Art wie beim Deaconverfahren in Chlor verwandelt wird. Wenn nun das Chlor mit der beigemengten Salzsäure durch einen Thurm nach der Construction von A. und P. Buisine, der mit bereits vom Kupfer befreiten Pyritabbränden und der geeigneten Menge Wasser beschickt ist, geleitet und dann auf Chlorkalk verarbeitet wird, so wird das Verfahren rentabel, weil man Chlorkalk, Kupfer und Eisenchlorid zugleich gewinnt. Aufserdem hat bei den angestellten Laboratoriumsversuchen der angewandte Apparat in 24 Stunden 200 bis 250 g Chlor auf das Kilogramm Abbrände geliefert, d. h. dreimal so viel als der gewöhnliche Deaconprocefs unter gleichen Verhältnissen, was aber noch nicht mafsgebend für die Darstellung im Grofsen zu sein braucht. *v. Lb.*

A. Dietzel. Elektrolyse von Legirungen und Erzen[1]). — Beschreibung von Apparaten zur continuirlichen Reindarstellung von Metallen, wie Kupfer, aus Nitratlösungen verschiedener Metalle. *Bs.*

J. Charpy[2]) untersuchte den Einflufs der Glühtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die Structur des Messings. Das zu den Versuchen angewandte Messing enthielt 67 Proc. Kupfer und 33 Proc. Zink. Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Glühtemperatur:	Nicht geglüht	540°	585°	620°	700°	730°	860°	930°
Bruchbelastung	62	32	31,7	30	29,3	30	27,6	26,5
Ausdehnung	3,8	55	57,3	60,8	64,8	62	59	56,5

Die Bruchbelastung nimmt demnach ab mit steigender Temperatur, während die Ausdehnung wächst und sein Maximum bei 700° erreicht, um dann wieder abzunehmen. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, dafs das Messing aus zwei Legirungen besteht; die erwähnten Aenderungen beruhen auf der Umlagerung dieser Legirungen bei verschiedenen Temperaturen. *Cr.*

G. Buchner. Färben von Messing[3]). — Während man durch Behandlung von Messing mit ammoniakalischer Lösung von Kupfercarbonat eine Schwarzfärbung des Messings erzielt, erhält man

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 435. — [2]) Compt. rend. **116**, 1131. — [3]) Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 183 und B. J. Gw. **24**, 543.

mittelst einer Lösung von 1 Thl. essigsaurem Kupfer in 2 Thln. Ammonniak vom spec. Gew. 0,96 braune Farbentöne, welche sich durch geeignete Behandlung mit Salzsäure beliebig heller machen lassen und an die Töne der japanischen Bronzen erinnern. *H.*

K. B. Lehmann. Die vielumstrittene Frage über die toxikologische Bedeutung des Kupfers[1]). — Bekanntlich enthalten Getreide, Mehl, Brod, Bohnen, Linsen, Cacao, Ochsenfleisch, Rindsleber, Hammelleber und Nieren verschiedener Thiere Spuren von Kupfer. Bei regelmäfsigem Genufs kleiner Mengen von Kupfer ist der Kupfergehalt des Urins nicht vermehrt, das Kupfer scheint von der Leber zurückgehalten zu werden. Zur Grünfärbung von Obst und Gemüsen genügen 25 mg Kupfer pro Kilogramm. In unvorsichtig mit Kupfersalzen gefärbten Vegetabilien kann der Kupfergehalt pro Kilogramm bis auf 270 mg steigen, ohne dafs dies durch den Geschmack besonders auffällt. Nach Lehmann's Versuchen werden kleine Kupfermengen selbst bei fortgesetztem Genufs ohne jede Beschwerde vertragen. Gaben von Kupfersalzen, welche dem Körper mit den Speisen etwa 100 mg Kupfer zuführen, bringen leichte Gesundheitsstörungen hervor. Maynhofer beantragt, es sei auf Grund der bisherigen Erfahrungen ein Gehalt von 25 mg Kupfer in 1 kg Conserven als der Gesundheit nicht schädlich zu betrachten. *Ld.*

Edward J. Russel. Preparation of cuprous oxide[2]). — Der Verfasser hat folgende Modification der Darstellung von Kupferoxydul als die beste erprobt: Man löst Kupfervitriol und Kochsalz zur Sättigung und leitet schweflige Säure bis zur Sättigung ein. Diese vertreibt man dann wieder durch Erhitzen und setzt zu der farblosen oder schwach grünen, heifsen Lösung feste Soda. Es fällt schön rothes Oxydul, welches sich rasch absetzt und leicht auszuwaschen ist. Je schneller gearbeitet wird, desto reiner ist das Präparat. *v. Lb.*

Ed. Hirschsohn. Ueber Kupferoxyd[3]). — Ein aus Kupfernitrat durch Glühen dargestelltes Oxyd ist ein sammetartiges, schwarzes Pulver, welches, mit Colophonium in Petroläther gelöst, keine Färbung zeigt. Durch Kochen von Kupfersulfatlösung mit Kalilauge erhaltenes Oxyd färbt die Colophoniumlösung grün. Das aus Carbonat gewonnene Oxyd färbt die Colophoniumlösung ebenfalls nicht, wenn die Kupfersulfatlösung bei der Herstellung der Carbonate zur Natriumcarbonatlösung zugegossen wird. Dieses kann

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 32, 519—520. — [2]) Chem. News 68, 308. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 705—708.

zur Prüfung der Kupferoxyde des Handels auf ihre Herstellungsweise benutzt werden. *v. Lb.*

B. Kosmann. Ueber die Entwässerung des Kupferhydroxydes und seiner basischen Salze. Besprechung der Abhandlung von Prof. Spring und Lucion[1]). — Der Verfasser polemisirt gegen Spring und Lucion auf Grund seiner thermochemischen Anschauungen, welche Formeln, wie $H-Cu(OH)_3$, in die Betrachtungen hineinziehen. Die Abhandlung läfst sich im Auszuge nicht wiedergeben, da sie bei der ohnehin schon durch häufige Verweise auf frühere Abhandlungen des Verfassers sehr gedrängten Form des Originales ganz unverständlich werden würde. *v. Lb.*

E. Lenoble. Note sur une réaction de sels cuivriques.[2]). — Versetzt man eine Kupfersalzlösung mit Kaliumquecksilberjodid, so entsteht ein schön rother Niederschlag unter Freiwerden von Jod, aus welchem sich das Jodquecksilber mit Jodkaliumlösung nicht auswaschen läfst. Der Verfasser nimmt daher folgende Reactionen an:



$$Cu_2SO_4 + HgK_2J_3 = Cu_2Hg_2J_4 + J + SO_2.$$ *v. Lb.*

Das L. G. Dyes[3]) in Bremen durch D. R.-P. Nr. 53782 und Zusatz-Patent Nr. 64601 patentirte Verfahren der Reduction des in der Anodenflüssigkeit elektrolytisch erzeugten Kupferchlorids zu Kupferchlorür ist laut D. R.-P. Nr. 65482 vom 6. Mai 1891 dahin abgeändert, dafs diese Reduction durch Behandeln der Lösung mit Eisenoxydul bezw. Eisenoxydulcarbonat, welche Verbindungen auch in der Lösung selbst erzeugt werden können, oder durch schweflige Säure bewirkt wird. *Wt.*

H. L. Wells u. L. C. Dupee. Ueber Cäsiumkupferchlorid[4]). — Indem zu einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid 3 bis 5 g Kupferchlorid auf einmal zugegeben wurden, indem man dann auch umgekehrt von einer Lösung von 50 g Kupferchlorid ausging und auch zuweilen bei Gegenwart von Salzsäure arbeitete, wurden folgende sehr schön krystallisirende Salze erhalten: Cs_2CuCl_4 von glänzend gelber Farbe; blaugrünes $Cs_2CuCl_4 . 2H_2O$; braunes $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$; $CsCuCl_3$ von granatrother Färbung. Davon steht $Cs_3Cu_2Cl_7 . 2H_2O$ durch seine Zusammensetzung unter den Doppelhaloiden der Alkalimetalle mit zweibasischen Elementen vereinzelt da. *v. Lb.*

H. L. Wells. Ueber Cäsiumkupferchlorüre[5]). — Beim Er-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 371—376. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 137—138. — [3]) Ber. 26, 109 (Ref.). — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 300—303. — [5]) Daselbst, S. 306—308.

hitzen einer Lösung von Cäsium- und Kupferchlorid mit Kupferdraht und Salzsäure, welche die Bildung basischer Salze verhindern sollte, wurden folgende Verbindungen erhalten: Sehr dünne, weifse Prismen, mit einem Stich ins Gelbe, von der Formel $CsCu_2Cl_3$; farblose, rechtwinkelige Tafeln oder leistenförmige Krystalle von der Formel $Cs_3Cu_2Cl_5$; blafsgelbe, matte Prismen von der Formel $Cs_2CuCl_4 + H_2O$. Wegen des Mangels an Uebereinstimmung mit diesen Typen bezweifelt der Verfasser die Reinheit der bisher dargestellten Cuproalkalihaloide. Mit dem Remsen'schen Gesetz stimmen diese drei Salze nicht überein.
v. Lb.

H. L. Wells und P. T. Walden. Ueber Cäsiumkupferbromide [1]). — Nach den früheren Methoden wurden die beiden Bromverbindungen, Cs_2CuBr_4, in grünschwarzen, orthorhombischen Krystallen, und $CsCuBr_3$ in kurzen, an den Enden zusammengewachsenen, hexagonalen, schwarzen Krystallen mit bronzefarbigem Reflex, erhalten. Entgegen den Erfahrungen von Remsen, dafs die Neigung, krystallwasserhaltige Doppelsalze zu bilden, mit dem Atomgewicht des Halogens zunimmt, wurden keine wasserhaltigen Kupfercäsiumhaloide gefunden. *v. Lb.*

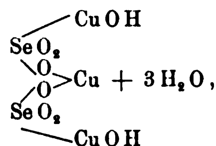
J. Dupont et H. Jansen. Sur l'oxybromure de cuivre analogue à l'atacamite [2]). — Um das dem Atakamit analoge Kupferoxybromür in einer Form zu erhalten, welche die Feststellung der krystallographischen Eigenschaften gestattet, wurde Kupferoxyd mit einer Lösung von Kupferbromid im Einschmelzrohre auf 200° erhitzt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung. Das Resultat war ungünstig. Ein besseres Resultat wurde erhalten bei der Erhitzung einer neutralen Kupferbromürlösung auf 225°. Es wurden grüne Krystalle vom spec. Gew. 4,39 erhalten. Sie sind orthorhombisch wie Atakamit. Derselbe wurde auch auf diese Weise schön krystallisirt erhalten. *v. Lb.*

Bogdan. Sur un séléniate basique de cuivre cristallisé et un composé analogue de cobalt [3]). — Der Verfasser arbeitet nach der Methode, welche Friedel [4]) für Sulfate angewendet hat. In einem Einschmelzrohre werden die neutralen selensauren Salze in wässeriger Lösung 10 bis 12 Stunden auf 100° erhitzt. Es wurde ein Kupfersalz in unmefsbaren, kleinen, sehr schönen prismatischen Krystallen von smaragdgrüner Farbe erhalten, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Säure lösten und bei 250°

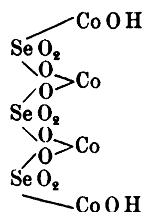
---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 304—305. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 193—195. — [3]) Daselbst, S. 584—586. — [4]) Thèse de doctorat, Paris 1886.

sich unter Abscheidung von Selen als röthlicher Hauch am Probirröhrchen zersetzten. Die Analyse stimmte auf die Formel:



welcher jedoch der Umstand entgegensteht, dafs das Salz bei 210° noch kein Wasser verliert. Ein rothes, sich sonst ebenso verhaltendes Kobaltsalz hat nach der Analyse die Formel:



v. Lb.

Paul Sabatier et J. B. Senderens. Sur le cuivre nitré [1]. — Beim Ueberleiten von Stickstoffdioxyd über Kupfer, dargestellt durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd, entsteht eine Verbindung $CuNO_2$, welche sich in der Hitze oder durch Wasser zersetzt. Die Analysen stimmen gut zu obiger Formel. In der Kälte wirkt Wasserstoff nicht ein, bei 180° aber unter Reduction des Stickstoffdioxyds; Kohlenoxyd treibt das Stickstoffdioxyd auch erst in der Wärme aus; schweflige Säure, Chlor oder Schwefelwasserstoff reagiren in der Kälte. Trockenes Ammoniakgas reagirt in der Kälte erst allmählich unter Entwickelung weifser Nebel von Ammoniumnitrit und -nitrat, bis die Masse plötzlich zu glühen anfängt, unter heftiger Reaction. *v. Lb.*

A. Granger. Sur le phosphure cuivreux [2]. — Wenn man rothen Phosphor mit der zehnfachen Gewichtsmenge Kupferphosphit im Rohre auf 130° sechs Stunden erhitzt, das Product rasch mit Ammoniakwasser wäscht und dann im Vacuum trocknet, so bekommt man Kupferphosphid von der Formel Cu_2P_2, frei von metallischem Kupfer. Dasselbe wird von Chlor und Brom in der Kälte angegriffen, von Säuren leicht gelöst; mit Kaliumchlorat gemengt, explodirt es durch Schlagen mit einem Hammer. An der Luft löst es sich in Ammoniak, indem es sich zu Kupferphosphat und -phosphit oxydirt. *v. Lb.*

---

[1] Compt. rend. **116**, 756—758. — [2] Bull. soc. chim. [3] **9**, 661—663.

Silber, Quecksilber.

L. G. Dyes in Bremen. Elektrolytische Zugutemachung von Erzen und Hüttenproducten, welche Silber und andere Metalle enthalten [1]). D. R.-P. Nr. 64601. Zusatzpatent zu Nr. 53782 von 1888. — Das ursprüngliche Verfahren wird durch Einführung von Eisen- resp. Schwefeleisenanoden abgeändert, das gebildete Eisenchlorid wird zum Auslaugen silber- und kupferhaltiger Erze benutzt und das Eisen nach der Reduction ausgefällt. *Bs.*

H. A. Penrose. Improvements in the Treatment of Silverores containing Zinc and Goldores containing Zinc [2]). Engl. Pat. Nr. 7832 von 1892. — Die Verbesserung besteht darin, dafs man 4 Thle. des Erzes mit 1 Thl. gepulvertem Anthracit in einem Revolverofen langsam zu heller Rothgluth erhitzt und dann fortfährt wie immer. Die Verluste an Edelmetall sollen auf diese Weise gemindert werden. *Ldt.*

J. David. Improvements in Extracting Silver and certain Base Metals from Ores or Compounds containing the same [3]). Engl. Pat. Nr. 12492 von 1892. — Erze, welche Silber, Kupfer, Zink, Blei und Schwefel enthalten, werden in einem geschlossenen Gefäfse erhitzt, wodurch Verluste bei der folgenden Calcinirung vermieden werden. Nach dem Calciniren wird erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit essigsaurem Kalk ausgezogen. Durch Mischen der beiden Extracte wird Silber und Blei niedergeschlagen, die man auf gewöhnlichem Wege reinigt, während Kupfer aus der Lösung durch Zink niedergeschlagen wird. Dann wird mit Ammoniakwasser neutralisirt und das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. *Ldt.*

Hünicke. Gewinnung von Bleiglätte und Silber oder silberreichem Blei aus silberhaltigem Blei in einem basisch ausgefütterten Gefäfse mittelst Durchblasens von Luft [4]). D. R.-P. Nr. 64472. — Das silberhaltige Blei wird zum Schmelzen gebracht und dann in einem kippbaren, basisch ausgefütterten Gefäfse (Converter) mittelst Luft oder Sauerstoff, die durch am Boden des Gefäfses befindliche Düsen zugeführt werden, oxydirt. Die Reactionswärme ist ausreichend, um nicht nur das Blei, sondern auch die Bleiglätte während des Processes flüssig zu erhalten. Die durch den Prefswind in die Glätte hineingetriebenen Metalltheilchen werden hierdurch leicht in die Hauptmetallmasse zurücksinken können. *Cr.*

---

[1]) Ber. 26, 64. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 522. — [3]) Daselbst, S. 523. — [4]) Ref.: Ber. 26, 108.

Roefsler-Edelmann's Procefs für Entsilberung von Blei durch Aluminium und Zink[1]) beruht auf der Anwendung einer Aluminium-Zinklegirung und bietet dem früheren Procefs der Entsilberung durch Zink allein gegenüber bedeutende Vortheile. Die Legirung zeigt geringe Neigung zur Oxydation und bleibt glänzend, selbst bei Rothglühhitze; das mit dieser Legirung behandelte Blei bleibt ebenfalls beinahe metallglänzend. Blei, welches 0,5 bis 1 Proc. Silber enthält, kann in einer Operation bis auf 0,0004 Proc. Silber entsilbert werden. *Cr.*

Ueber die Silberindustrie in der Republik Honduras hielt Hüttenmeister Ritter[2]) im Oberschlesischen Bezirksverein einen Vortrag. Wesentlich werden dort zur Abscheidung des Silbers der Patioprocefs, der Washoeprocefs und die Chlorirung, verbunden mit Pfannen- oder Fässeramalgamation, verwendet. In den letzten zehn Jahren hat die Silberindustrie in Honduras einen wesentlichen Aufschwung genommen. *Cr.*

Legirungen von Blei und Silber[3]), die 1870 erzeugt wurden, zeigten sich nach dem Verlauf von 20 Jahren in eine spröde, aschgraue, erdige Masse verwandelt, die an der Bruchfläche eine röthlichgelbe Farbe zeigte und sich im Achatmörser zu einem schmutziggelben Pulver zerreiben liefs, das unter dem Mikroskop keine metallische Bestandtheile zu erkennen gab; die Veränderung ist durch Oxydation des Bleies bewirkt. Legirungen von Zinn und Silber blieben in 20 Jahren vollkommen unverändert. *Cr.*

Carey Lea. Bemerkungen über Silber[4]). — Unter günstigen Bedingungen wird Silber von Ammoniak aufgenommen; fein vertheiltes Silber, welches durch Reduction von Silbernitrat in alkalischer Lösung durch Milchzucker gewonnen worden war, wurde mit Ammoniak unter Luftzutritt behandelt und ging dabei in Lösung, während ohne Luftzutritt keine Lösung entstand; jedenfalls gingen nur Spuren von Silber in Lösung; auch Silber, welches durch Reduction von dem Chlorid durch Cadmium und Salzsäure erhalten worden war, verhielt sich in der erwähnten Weise. — Fast jede Silberart ist, wenn man für feine Vertheilung Sorge trägt, in Schwefelsäure löslich, die mit der vier- und fünffachen Wassermenge verdünnt ist; mit verdünnteren Säuren wirken verschiedene Silbervarietäten sehr verschieden; von dem durch Milchzucker reducirten Silber wird eine deutliche Spur durch eine mit 100 Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure gelöst, während von dem

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 837. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 98. — [3]) Daselbst, S. 182. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 180.

durch Cadmium reducirten Silber nichts gelöst wird. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40, auf das zehnfache Volumen verdünnt, nahm nur geringe Mengen Silber auf. Salzsäure vom spec. Gew. 1,20 war gänzlich ohne Wirkung; auch Essigsäure wirkte gar nicht ein. Während metallisches Silber nicht Kupfernitrat reducirt, wird Kupferchlorid dadurch leicht unter Bildung von purpurrothem Photochlorid umgewandelt; aus Sublimat nimmt Silber Chlor auf, indem Calomel gebildet wird. Fein vertheiltes Silber reducirt langsam eine neutrale Permanganatlösung. Silbernitrat wird durch Ferrosulfat unter Bildung von Ferrisulfat reducirt, während umgekehrt Silberpulver Ferrisulfat reducirt. Eisenalaun löst sehr leicht Silberpulver. Silberoxyd fällt zuletzt alles Eisen aus Ferrosulfat; dabei wird ein schwarzer Körper, $Ag_4O . 2FeO . Fe_2O_3$, gebildet, welcher früher von H. Rose beschrieben worden ist. *Cr.*

C. Barus und E. A. Schneider[1]) haben ihre frühere Untersuchung[2]) über das Verhalten des festen colloidalen Silbers gegen den elektrischen Strom mit reinerem Material wiederholt, um die Abweichungen ihrer früheren Resultate von denen Oberbeck's aufzuklären. Dabei fanden sie ihre früheren Angaben bestätigt und halten daher ihre Ansicht aufrecht, dafs das colloidale Silber auch im festen Zustande den Strom nicht leitet. Dafs bei den Versuchen doch noch eine Leitfähigkeit der erzeugten Silberspiegel beobachtet wird, rührt her von den nicht zu vermeidenden leitenden Verunreinigungen der Silberlösungen, sowie von einer experimentell nachweisbaren, beim Eintrocknen der Lösungen erfolgenden theilweisen Umwandlung des colloidalen Silbers in gewöhnliches leitendes. Die erhaltenen Präparate schienen gar nicht oder doch nur wenig cohärent zu sein. Bezüglich der Natur des colloidalen Silbers halten sie an ihrer Ansicht fest, dafs dasselbe keine allotrope Modification darstellt, sondern aus aufserordentlich fein vertheilten Körperchen normalen Silbers besteht. — Dem gegenüber betonte A. Oberbeck[3]), dafs die von ihm untersuchten Silberpräparate, obgleich sie sicherlich kein normales Silber waren, doch zum Theil sogar recht gut leiteten und dabei Silberspiegel ergaben, die anscheinend vollkommen cohärent waren. *Wy.*

H. Lüdtke. Ueber die Eigenschaften verschiedener Silbermodificationen[4]). — Weil die Silberspiegel einen gröfseren elek-

---

[1]) Ann. Phys. [2] **48**, 327—337. — [2]) JB. f. 1891, S. 190. — [3]) Ann. Phys. **48**, 745—748. — [4]) Daselbst **50**, 678—695.

trischen Leitungswiderstand haben, als ihren Dimensionen eigentlich entsprechen würde, und weil derselbe schnell so weit vermindert wird, bis er den für gewöhnliches Silber anzunehmenden Werth erreicht, so schlofs Oberbeck, dafs auch das Spiegelsilber eine allotrope Silbermodification darstelle. Lüdtke hat diese Vermuthung durch seine Untersuchung bestätigt gefunden. Bei allen von ihm untersuchten Silberspiegeln nahm der Leitungswiderstand schnell ab, und zwar in verschiedenem Mafse, je nach der Art der Herstellung des Spiegels. Physikalische Einflüsse, wie Wärme, Luft, Reibung und Druck, vermehren die Leitfähigkeit erheblich, ebenso die Einwirkung von Chemikalien, besonders der Haloidsalze. Silbersalzlösungen waren, wie übrigens auch beim allotropen Silber, ohne Einflufs. Der directe Nachweis, dafs sich das Spiegelsilber in seiner chemischen Natur vom gewöhnlichen Silber unterscheidet, konnte in der Weise erbracht werden, dafs eine galvanische Zelle der Form Spiegelsilber | Elektrolyt | gewöhnliches Silber zusammengestellt wurde. Als Elektrolyten kamen verdünnte Säuren und Salzlösungen zur Verwendung. Der Strom verlief so, dafs das Spiegelsilber positiver Pol war, und zwar mit allmählich abnehmender elektromotorischer Kraft (0,1 Volt und weniger), im gleichen Mafse, wie die Umwandlung des Silbers vor sich ging. Solche Spiegel, die schon durch andere Einflüsse in normales Silber übergeführt waren, ergaben natürlich keine elektromotorischen Kräfte. Lüdtke schliefst aus alledem, dafs in den ersten Stadien das Spiegelsilber nicht gewöhnliches Silber darstellt, sondern eine allotrope Modification desselben, und zwar eine dem bekannten amorphen Silber sehr nahe stehende, wenn nicht mit ihm identische. *R.*

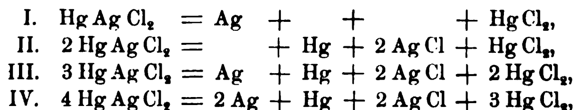
H. N. Warren. Die Einwirkung von Silicium auf Gold, Silber, Platin und Quecksilber[1]. — Platin vereinigt sich sowohl mit nascirendem Silicium, als auch mit krystallisirtem bezw. amorphem Silicium beim Erhitzen auf starke Rothgluth unter einer Decke von Kieselfluorkalium. Das entstehende Siliciumplatin ist bei einem Gehalt von 10 Proc. Silicium spröde, krystallinisch und wenig löslich in Säuren. Gold und Silber nehmen nur nascirendes Silicium auf, wenn man sie mit Natrium und Kieselfluorkalium schmilzt. Siliciumsilber mit 5 Proc. Silicium ist sehr spröde und in der Farbe einer silberreichen Goldlegirung ähnlich. Siliciumarmes Silber, das durch Zusammenschmelzen der genannten Legirung mit reinem Silber erhalten werden kann, verbindet sich

[1]) Ref. Chem. Centr. **64**, II, 256 nach Chem. News **67**, 303—304.

auch mit krystallinischem Silicium zu einer röthlichen, dem Mangan ähnlichen Verbindung von 10 Proc. Silicium. Die letztere wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure zersetzt. Gold verhält sich ähnlich dem Silber. Quecksilber nimmt wenig Silicium auf, wenn man eine alkoholische Lösung von Fluorsilicium unter Benutzung einer Quecksilberkathode elektrolysirt. Beim Abdestilliren des Quecksilbers hinterbleibt das Silicium in amorpher Form. *H.*

Carey Lea. Bemerkungen über Silberchlorid[1]). — Der Umstand, dafs auf 220° erwärmtes Silberchlorid sich nicht mehr im Lichte schwärzt[2]), wird dadurch erklärt, dafs das Chlorid bei dem Erhitzen vollkommen entwässert worden ist; die Gegenwart von Wasser ist nöthig, um das durch die Reaction abgespaltene Chlor aufzunehmen; auch andere Substanzen, die Chlor aufnehmen, können an Stelle des Wassers treten: so wird geschmolzenes Chlorsilber, wenn es in Petroleum getaucht und dem Lichte ausgesetzt wird, sofort angegriffen. Das Chlorsilber geht demnach bei höherer Temperatur nicht, wie von Acworth angenommen, in einen allotropen Zustand über. *Cr.*

Chapman Jones. On the product of the action of mercuric chlorid upon metallic silver[3]). — Um zu entscheiden, was entsteht, wenn Quecksilberchlorid auf entwickelte photographische Platten einwirkt, läfst der Verfasser Sublimatlösung auf verschiedene Art auf fein vertheiltes Silber einwirken. Schliefslich findet er es am besten, Silber, welches durch Reductionswirkung gefällt ist, mit wenig Wasser und einem grofsen Ueberschufs von Mercurichlorid zu einer Paste in der Reibschale zu verreiben und drei oder vier Wochen unter öfterem Durchreiben stehen zu lassen, dann 12 bis 20 Stunden auf einem Wasserbade in einem langhalsigen Kolben zu kochen und darauf durch Decantiren mit viel Wasser zu reinigen. Auf Grund der angestellten Reactionen neigt der Verfasser zu der Ansicht, dafs er es mit einem Doppelsalz, $AgCl.HgCl$, zu thun hat. Denn wenn dieses nach folgenden Gleichungen in Mercurichlorid und Metall zerfallen kann:



$$\begin{array}{lllllllll} \text{I.} & HgAgCl_2 & = & Ag & + & & + & & + HgCl_2, \\ \text{II.} & 2\,HgAgCl_2 & = & & + & Hg & + & 2\,AgCl & + HgCl_2, \\ \text{III.} & 3\,HgAgCl_2 & = & Ag & + & Hg & + & 2\,AgCl & + 2\,HgCl_2, \\ \text{IV.} & 4\,HgAgCl_2 & = & 2\,Ag & + & Hg & + & 2\,AgCl & + 3\,HgCl_2, \end{array}$$

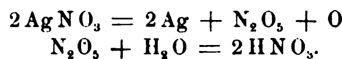
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 184. — [2]) Acworth, Wiedem. Ann. 1890, Ref., 518. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 983—988.

dann reagirt auf das Salz nach Gleichung I. Silbercyankalium, indem es alles Silber herauslöst, nach II. Salzsäure, indem sie Silberchlorid und Sublimat löst und Quecksilber zurückläfst, nach III. Alkalichlorid, Thiosulfat und Cyankalium, indem es ein Drittel jedes Metalles zurückläfst und das übrige löst, nach IV. Natriumsulfit, indem es das halbe Silber und ein Drittel Quecksilber ungelöst zurückläfst und den Rest löst. *v. Lb.*

U. Antoni e G. Turi. Azione del chloruro mercuroso sul chloruro argentico in presenza di ammoniaca [1]). — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Quecksilberchlorür und Silberchlorid geht das Silber in Lösung und läfst einen schwarzen Niederschlag zurück, welcher nach Pesci $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl + xHg$ ist. Das in diesem Niederschlag stets eingeschlossene Silber wird als metallisches gekennzeichnet, welches durch die reducirende Einwirkung des Quecksilbers auf das Chlorsilber je nach dem Mischungsverhältnifs der Salze und der Versuchsdauer in verschiedener Menge entsteht. *v. Lb.*

Lee K. Frankel. Gelatinous silvercyanide [2]). — Beim Auskochen der Schmelze von Silberchlorid und Cyankalium mit Wasser und Stehenlassen des Filtrates schied sich eine gelatinöse, in Ammoniak lösliche und durch Salpetersäure wieder fällbare Masse aus, welche 5 Proc. Silber zu wenig giebt, wenn man die Zusammensetzung $AgCN$ annimmt. Die Wiederholung des Versuches gelang nicht. *v. Lb.*

Roux. Reduction von Silbernitrat unter dem Einflusse des Lichtes [3]). — Eine hermetisch verschlossene Flasche, welche Tinte zum Wäschezeichnen enthielt, explodirte freiwillig und veranlafste dadurch folgende Untersuchung. Eine ganz neutrale Silbernitratlösung wurde in einer verschlossenen Flasche, welche die Vorrichtung zum Auffangen und Messen eines etwa entwickelten Gases besafs, dem Lichte ausgesetzt. Durch Analyse wurde festgestellt, dafs eine Reaction nach folgender Gleichung eingetreten war:



$$2AgNO_3 = 2Ag + N_2O_5 + O$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Da die meisten solcher Tinten Soda und Ammoniak in genügender Menge enthalten, damit das gebildete Silbercarbonat sich löst, so tritt, wenn Ammoniak nicht im Ueberschufs vorhanden ist, durch die in Folge obiger Reaction gebildete Salpetersäure Kohlen-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 231—237. — [2]) J. Frankl. Inst. 156, 157—158. — [3]) Chemikerzeit. 17, Rep. 142.

säureentwickelung ein, die dann eine solche Explosion herbeiführen kann. *v. Lb.*

W. Hampe. Ueber das Verhalten von Silber gegen Halbschwefelsilber [1]). — Schmilzt man Halbschwefelsilber mit 5- bis 10 proc. Silberfeilspänen im Kohlenoxydstrom in einem Porcellanschiffchen, so finden sich nach dem Erstarren Krystalle von Silber auf der Schmelze, weshalb dem flüssigen Halbschwefelsilber Lösungsvermögen gegenüber Silber zugeschrieben wird. *v. Lb.*

Georg Staats. Ueber den Einfluſs der Reibungselektricität auf die Amalgambildung [2]). — Es wurde die Menge Quecksilber bestimmt, welche eine Silberscheibe beim Eintauchen in Quecksilber aufnahm, wobei bei einer Versuchsreihe der Funkenstrom einer Influenzmaschine durch die Metalle hindurchgeschickt wurde. Es ergab sich: ohne Elektricität 23,07 Proc., mit Elektricität 72,09 Proc. Amalgam. *H.*

G. Patein. Versuche über das rothe Quecksilberoxyd [3]). — Durch Behandeln des ganz fein vertheilten Quecksilberoxyds mit verdünnter Salzsäure beweist der Verfasser, daſs die beim Zerreiben bei Handelsproducten eintretende Umfärbung in Orange, Graugrün und Schwarzgrün auf der Bildung von Quecksilberoxydul aus dem Oxyd und beigemengtem, freiem Quecksilber beruht. Denn es löst sich nicht alles klar auf, sondern ein schwärzlicher Niederschlag und theilweise metallisches Quecksilber bleiben zurück. *v. Lb.*

Léo Vignon. Sur la stabilité et la conservation des solutions étendues de sublimé [4]). — Nach einiger Zeit, gewöhnlich nach ein bis drei Tagen, findet man in Sublimatlösungen von der Stärke 1 : 1000 einen weiſsen Bodensatz, der allmählich zunimmt. Die Abscheidung, die stets Quecksilberverlust herbeiführt, findet langsamer statt, wenn die benutzten Gefäſse gut verschlossen gehalten werden. Ein Zusatz von färbenden Materien, z. B. Indigocarmin, Fuchsin etc., macht die Lösung haltbarer. Noch besser wirkt ein Zusatz von Salzsäure oder von Alkalichloriden. *Mt.*

M. Tanret. Sur la stabilité à l'air de la solution de sublimé corrosif au millième [5]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Behauptung Vignon's, daſs Quecksilberchloridlösung (1 Proc.) schon nach drei Tagen Calomel abscheide, die er bei seiner Wiederholung der Versuche nicht bestätigt gefunden hat. *v. Lb.*

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, II, 1693. — [2]) Ber. **26**, 1796—1797. — [3]) Chem. Centr. **64**, II, 1068; J. Pharm. Chim. [5] **28**, 390—393. — [4]) Compt. rend. **117**, 793—795. — [5]) Daselbst, S. 1081—1082.

J. W. Retgers. Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen[1]). — Quecksilberjodid löst sich in Jodmethylen in beträchtlichen Mengen, wobei in der Wärme die gelbe Modification in grofsen Rhomben, in der Kälte die rothe in grofsen quadratischen Tafeln etc. auskrystallisirt. Die röthliche Lösung wird in der Hitze tiefgelb. Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen beträgt bei 15° 2,5 Thle., bei 100° 16,6 Thle., bei 180° 58 Thle. Eine starke Erhöhung des specifischen Gewichtes wurde jedoch nicht erzielt. *Ldt.*

M. Berthelot. Sur la sublimation des iodures rouge et jaune de mercure[2]). — Der Verfasser meint, dafs bei dem Versuch von Frankenheim, welcher zwischen zwei Glasplatten ein Gemenge von rothem und gelbem Quecksilberjodid so sublimirt hat, dafs sich in dem Sublimat beide Modificationen vorfanden, die rothe Modification durch mechanisches Ueberreifsen kleiner Theilchen durch den Luftstrom in das Sublimat gekommen sei und der Dampf nur in der gelben Modification bestehen könnte. *v. Lb.*

Georg Buchner. Notiz zum Quecksilberoxycyanid[3]). — Es wird festgestellt, dafs das Quecksilberoxycyanid, wie es zu medicinischen Zwecken verwendet wird, im Handel in so unreinem Zustande verkauft wird, dafs es bisweilen überhaupt die Zusammensetzung des reinen Quecksilbercyanids zeigt. Deshalb wird vorgeschlagen, dafs bei den Präparaten der Quecksilbergehalt controlirt werde. *v. Lb.*

F. Canzoneri. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Quecksilberoxydulnitrates[4]). — Canzoneri führte eine Anzahl Gefrierpunktsbestimmungen in verdünnten wässerigen Lösungen aus, um zwischen den Formeln $Hg_2(NO_3)_2$ und $HgNO_3$ eine Entscheidung treffen zu können. Die Versuche sprachen für die doppelte Formel, doch darf dem in Anbetracht der starken hydrolytischen Dissociation des Salzes und sonstiger Schwierigkeiten nicht allzu viel Vertrauen beigemessen werden. *R.*

Seltene Erden.

Gerhard Krüfs u. Anton Loose. Annähernde Bestimmung des Aequivalentes seltener Erden durch Titration[5]). — Krüfs hatte bisher die Aequivalentbestimmungen der Erden durch

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 252—253. — [2]) Compt. rend. 117, 827—828. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1361. — [4]) Gazz. chim. ital. 23, II, 432—437. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 161—165.

Ueberführung in die Sulfate ausführen lassen. Da diese Methode aber zeitraubend ist, suchte Verfasser nach einer einfachen titrimetrischen Methode, welche er in der Schwerlöslichkeit der Erdoxalate findet. Die Lösungen werden mit überschüssiger Oxalsäure gefällt und im Filtrat der Ueberschufs mit Permanganat bestimmt. Die erhaltenen Aequivalentgewichte erweisen sich sämmtlich als zu grofs und zwar sehr annähernd um $^1/_{17}$, so dafs die Verfasser ein $^{17}/_{16}$ basisches Oxalat annehmen. Unter sich stimmen die Analysen so weit überein, dafs sich die Methode zur fortdauernden schnellen Verfolgung der Aequivalentgewichte bei Verarbeitung von seltenen Erden gut bewährt, für die genauere Bestimmung der Atomgewichte soll jedoch die exactere gewichtsanalytische Methode beibehalten werden. *Bs.*

O. Petterson. Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle [1]). — Die bis jetzt angewandten nassen Methoden zur Trennung der seltenen Erden haben noch nicht zu einwandsfreien Resultaten geführt. Verfasser versuchte daher auf trockenem Wege bessere Resultate zu erreichen. Vorerst theilt er nur die erste Hälfte seiner Arbeiten mit, nämlich die Herstellung neutraler Chloride der seltenen Erden auf trockenem Wege. Das Verfahren liefert vollkommen neutrale Chloride, wie Verfasser an mehreren Materialien nachweist. Das Verfahren beruht im Wesentlichen darauf, die Oxyde mittelst Chlorwasserstoffgas bei Anwesenheit von Kohle in der Weifsglühhitze in Chloride überzuführen nach der Gleichung $R_2O_3 + 6HCl + 3C = 2RCl_3 + 3CO + 3H_2$. Die Oxyde bringt man in eine Koksröhre, die in der Mitte durchschnitten ist, beides in eine Porcellanröhre und erhitzt zuerst sehr vorsichtig im Schlösing'schen Ofen, schliefslich bis zur Weifsgluth. Den Chlorwasserstoff entwickelt man aus Salmiakstückchen und concentrirter Schwefelsäure. Die Reaction beginnt erst bei heller Rothgluth. Die entweichenden Gase werden in dem Frankland'schen Wasseranalysenapparate aufgefangen, nachdem sie eine mit Kupferoxyd beschickte, mit der Sprengelpumpe evacuirte und zum Glühen erhitzte Verbrennungsröhre passirt haben. Die Chloride destilliren alle aus der vorderen Kokshälfte in die hintere und sind bald ein feines Pulver, bald eine krystallinische Schmelze. Die weiteren Versuche sind späteren Mittheilungen vorbehalten. *Ldt.*

Gerhard Krüfs. Elektrolyse von Lösungen seltener Erden [2]). — Der Verfasser zeigt, dafs die Elektrolyse von neutralen Chlorid-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 1—9. — [2]) Daselbst 3, 60—62.

lösungen seltener Erden sehr gut zur Zerlegung der Gemische in ihre Bestandtheile dienen kann; die wässerigen Lösungen von neutralen Erdchloriden verhalten sich nämlich wie Lösungen von Hydroxyden in Salzsäure, und es wird bei der Elektrolyse Chlorwasserstoff in Wasserstoff und Chlor zerlegt und Hydroxyd abgeschieden; dabei fallen nach einander die verschiedenen Hydroxyde in der Reihenfolge aus, wie ihr basischer Charakter zunimmt: zuerst die schwächsten, dann die stärksten. Die Elektrolyse wird in einem Becherglase mit einer Kathode aus cylinderförmig gerolltem Kupferdrahtnetze und einer Kohlenanode ausgeführt. Die neutrale Lösung der Erdchloride enthält etwa 3 g Erde auf 200 ccm der Lösung; in bestimmten Zeitintervallen wird der abgeschiedene Hydroxydniederschlag abfiltrirt. Die Analyse einer Yttererde vom Aequivalentgewicht 97,1 ergab nach dieser Methode fünf Fractionen mit den Aequivalentgewichten: 107,39, 93,5, 105,23, 107,7, 137,31. *Br.*

K. Hofmann und G. Krüfs. Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden [1]). — Verfasser haben gefunden, dafs poröse Kohle, weniger Knochenkohle, die nie ganz frei von Phosphorsäure zu erhalten ist, wohl aber sorgfältig bereitete Zuckerkohle geeignet ist, als Trennungsmittel seltener Erden zu dienen. Behandelte man eine möglichst durch Abdampfen von Salzsäure befreite Lösung des Erdchlorides mit Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlag, filtrirte und versetzte die Lösung mit je 10 g der Kohle zu 1 g Erde, so schied sich aus einem Material von $\overset{III}{R} = 116,8$ sofort ein Antheil aus, dessen Aequivalentbestimmung $\overset{III}{R} = 134,4$ ergab. Die niedergeschlagenen Mengen sind aber zu gering (etwa $2^1/_2$ Proc. der Gesammtmenge), als dafs sich darauf Verfahren zur Trennung gründen liefsen, etwa nur dann, wenn es sich darum handelt, geringere Mengen schwacher, basischer Oxyde aus einer seltenen Erde abzuscheiden; ferner als Reagenz zur Prüfung auf Einheitlichkeit einer anscheinend homogenen Erde. *Ldt.*

Gerhard Krüfs. Ueber die Erbinerde [2]). — Verfasser hat eine grofse Reihe von Untersuchungen durchgeführt, um zu einer ganz reinen Erbinerde zu gelangen. Das erbinhaltige Yttererdenmaterial wurde zunächst durch Nitratabtreibungen gereinigt; dieselben wurden etwas modificirt, indem das Nitrat nur gerade geschmolzen, einige Zeit in klarem Flufs erhalten und dann bis zur

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 89—91. — [2]) Daselbst, S. 353—369.

eintretenden Trübung erhitzt wurde. Die erkaltete Schmelze ist bei Zimmertemperatur klar löslich, scheidet aber bei 90° Krystalle aus. Diese bildeten die erste Fraction. Durch Wiederholung dieser Operation wurden die einzelnen Fractionen hergestellt; durch passende Wiedervereinigung und abermalige Fällung wurde dann ein Erbinmaterial erhalten, das der Behandlung mit salzsaurem Anilin in der schon früher [1]) beschriebenen Weise unterworfen wurde. Hierdurch gelangte man zu einem scheinbar einheitlichen Oxyd vom Aequivalent $Er''' = 166$ bis 168. Die Aequivalente sind fast constant, und alle Eigenschaften stimmen mit denen des Cleve'schen Productes überein. Unterwirft man aber diese gereinigte und scheinbar einheitliche Erde abermals der Einwirkung von salzsaurem Anilin, so gelingt es leicht, eine Reihe Fractionen von recht verschiedenen Aequivalenten abzuscheiden. Die Erbinerde ist daher nicht als ein besonderes Oxyd, etwa Er_2O_3, aufzufassen. Ueber die sehr interessanten Einzelheiten kann nur auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Ldt.*

Karl Hofmann und Gerhard Krüfs. Ueber die Terbinerde [2]). — Seit Hosander die Terbinerde entdeckt und isolirt zu haben glaubte, haben verschiedene Forscher an ihrer Isolirung gearbeitet und sind dabei theilweise, wie z. B. Bunsen, zu dem Schlusse gekommen, dafs es überhaupt keine Terbinerde gebe. Andere, besonders Delafontaine, Marignac und Cleve, glaubten die Erde aus dem Gemisch der Yttriumgruppe durch die Kaliumsulfatdoppelsalzfällung, durch nachherige Oxalat- und schliefslich Formiatfällung rein dargestellt zu haben und bezeichneten mit Terbinerde eine das Aequivalent R''', etwa 159, besitzende, stark gelbgefärbte, schwach basische Erde. Da diese Eigenschaften in Widerspruch mit den Anforderungen des periodischen Systems standen, so unternahmen Verfasser eine erneute Untersuchung, die zu völlig negativen Resultaten bezüglich der Existenz eines Elementes Terbium führten. Das zur Verarbeitung vorhandene Material, das nach schon beschriebenen Methoden [3]) verarbeitet war, wurde der Behandlung mit salzsaurem Anilin [4]) unterworfen und dadurch in eine Reihe Fractionen mit den Aequivalenten R''' 173 bis R''' 117 zerlegt. Nach Aussehen und Spectrum mufsten die Fractionen 167 bis 161 die Terbinerde enthalten, aber weder

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 108—111. — [2]) Daselbst 4, 27—43. — [3]) Daselbst 3, 353—369 und Ann. Chem. 265, 10. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 108—114 u. JB. f. 1893, S. 512.

aus diesen, noch aus den späteren Fractionen von niederem Aequivalent liefsen sich einmal durch die Kaliumsulfat-, dann durch die Anilinfällung Erden von irgendwie constanten R'''-Werthen isoliren, die vier Endfractionen enthielten schliefslich Werthe zwischen 142,3 und 156,3. Auch Versuche, die aus einem zur Holmiumuntersuchung [1]) benutzten Material stammten, führten nur zu negativen Resultaten. Von den mittelst salzsauren Anilins erhaltenen Fractionen hatten die Fractionen 8 bis 10 die R'''-Werthe 158,3 bis 158,8, diejenigen 11 bis 14 die Werthe 161,4 bis 161,8. Letztere waren die Holminerde, erstere, tiefgelb gefärbt, mufsten die Terbinerde erhalten. Aus den Fällungen 4 bis 7 wurden durch eine Reihe Formiatfällungen noch Materialien mit den Werthen 158,37 bis 158,52 erhalten, die sich mittelst Kaliumsulfats nicht weiter trennen liefsen. Dies Material, das also nach Marignac und Delafontaine reine Terbinerde sein soll, wurde nun mittelst salzsauren Anilins in drei Lösungen und drei Fällungen zerlegt, deren Werthe zwischen 134,8 und 166,5 variirten. Die gesuchte Terbinerde liefs sich nun entweder zwischen den Werthen 150 und 160 isoliren, oder die ganze Masse liefs sich in Erden mit R''' $<$ 150 und $>$ 160 scheiden. Behandelt wurden die Lösungen 152,4 bis Fällungen 163,4, die durch eine complicirte Reihe von Lösungen und Fällungen schliefslich in die Fractionen mit R'''-Werthen, 148,9 und 162,2 zerlegt werden konnten. Ein Terbium von dem ungefähren Werth 159,8 existirt also nicht. Auch ein solches vom Werthe 148,5 nach Marignac, das in den Fractionen 150,3 bis 148,9 des ursprünglichen Terbiummaterials stecken mufste, liefs sich in die Fractionen 153,3, 150,3 und 141,6 zerlegen. Ebenso wenig gelang es, aus den holmiumreichen Oxyden mit Werthen $>$ 160 eine Terbinerde von R''' $=$ 159,8 zu isoliren, vielmehr liefs sich auch hier das Material wieder in Fractionen $<$ 152 und $>$ 163, also reines Holmin, zerlegen. Bis jetzt also ist die Existenz von Terbium $=$ 159,8 noch durch nichts erwiesen. *Ldt.*

Karl Hofmann und Gerhard Krüfs. Ueber die Holminerde [2]). — Die bisherigen Untersuchungen Marignac's, Soret's, Lecoq's und Krüfs und Nilson's hatten, auf spectralanalytische Beobachtungen fufsend, die Ergebnisse, dafs Holminerde eine mehrfach zusammengesetzte Erde sein müsse. Verfasser unternahmen nun eine Reihe von Aequivalentbestimmungen von Holminerden, um auf diesem Wege die Frage der Zusammen-

---

[1]) Vgl. folgendes Referat. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 407—414.

setzung der Holminerde zu entscheiden. Das von ihnen benutzte Material bestand aus zwei Holminerden I und II, die durch eine lange Reihe von Behandlungen mit salzsaurem Anilin in 14 Fractionen zerlegt wurden, von denen die vier letzten, die die Atomgewichte 161,4 bis 161,8 hatten, als reine Holminerde zu betrachten waren, da auch die Spectren sich als gleich erwiesen. Aus Holminerde I wurden vier basische Nitratfällungen abgeschieden mit den Werthen 163,6, 163,1, 160,5, 155,5; die drei ersten Fällungen sind aber keine Holminerde, sondern nach ihrem Spectrum Erbinerden. Aus Fällung 4 wurde jedoch durch Behandeln mit salzsaurem Anilin eine Erde 162,1 gefällt, welche das Spectrum der Erden mit 161,4 bis 161,8 besafs und mit diesen vereinigt wurde. Die Lösungen reducirter und nicht reducirter Erde hatten die gleichen Spectra. Auch gegen Kaliumsulfat verhält sich die Erde homogen. Beim Behandeln mit salzsaurem Anilin jedoch liefs sich die Erde in Fractionen mit 158,5 bis 169,4 zerlegen. Dabei erhält die Curve der Atomgewichte eine mit zunehmender Zerlegung schärfer ausgesprochene wellenförmige Gestalt, ähnlich wie bei den Erbinerden. Der Unterschied zeigt sich daher nur im Spectrum, indem in dem einen Falle die Er-α- und Er-β-Linien, in den Holminerden die Ho-Linien besonders stark hervortreten. Die Holminerde ist demnach auch nach der gewichtsanalytischen Untersuchung nicht als ein einheitlicher Körper aufzufassen. *Ldt.*

A. E. Nordenskiöld. Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde[1]). — Mit Hülfe von G. Lindström hat der Verfasser die Gadoliniterden aus verschiedenen Mineralien abgeschieden und das Molekulargewicht des Erdengemisches durch Feststellung des Verhältnisses Erde zu Sulfat an gröfseren Mengen ermittelt. Zur Entfernung der Ceriterden eignete sich sehr gut deren Fällung mit Kaliumsulfat aus neutraler Lösung der Sulfate, Fällung des Filtrats mit Ammoniak, Auflösung des Niederschlages in Salzsäure, nochmalige Fällung mit Ammoniak, Lösung in Schwefelsäure und Fällung mit überschüssiger Oxalsäure aus ziemlich saurer Lösung der Sulfate, wobei, wie der Verfasser in Uebereinstimmung mit Blomstrand fand, der Niederschlag schwer, krystallinisch und äufserst leicht auszuwaschen ist. Es ergab sich nun bei Untersuchung von 54 verschiedenen Vorkommen von Orthit, Samarstit, Cuscenit, Fergusonit, Wöhlerit, Monazit, Aeschynit, Gadolinit, Xenotim etc.,

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 48, 1—27.

dafs das Molekulargewicht des Erdengemisches nur innerhalb enger Grenzen zwischen 247,9 und 275,8 schwankte. Zu demselben Ergebnifs führt eine kritische Beurtheilung des in der Literatur vorliegenden Beobachtungsmaterials. Die in den Gadoliniterden bisher sicher ermittelten Einzelerden haben Molekulargewichte, die zwischen 225,8 und 393,4 oder, wenn man das Scandiumoxyd einschliefst, zwischen 136,0 und 393,4 schwanken. Das Verhalten der Gadoliniterden steht in Widerspruch zu dem, was bei anderen Gruppen ähnlicher Elemente in Bezug auf ihr gemeinsames Auftreten in Mineralien bekannt ist. Andere einander nahe stehende einfache Stoffe kommen in Mineralien verschiedener Fundorte in der Regel in reinem Zustande vor oder sind nur wenig durch nahestehende Substanzen verunreinigt. Dagegen enthält kein einziges Mineral, in welchem die Erdarten der Gadolinitgruppe vorkommen, ausschliefslich oder hauptsächlich eine einzige der dieser Gruppe angehörenden Erdarten. Immer enthalten sie ein Erdgemisch, dessen Molekulargewicht nur um höchstens 5,4 Proc. von der Mittelzahl 262 abweicht. Damit hängt es auch zusammen, dafs durch die Fractionirung das Molekulargewicht der einzelnen Fractionen meist nur wenig verschoben wird. Das wurde für die Fällung mit Kaliumsulfat durch mehrere Versuche erwiesen. Auch wenn man die Lösung des Gadolinitsulfats mit Ammoniumcarbonat versetzt, den reichlich entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Ammoniak, in dem er sich sofort löst, zum Verschwinden bringt und die Lösung auf dem Wasserbade eindampft, hat der löslich gebliebene Theil des Rückstandes nahezu das gleiche Molekulargewicht wie der unlöslich gewordene. Läfst man aber die auf Zusatz von Ammoniak klar gewordene Lösung in einer verschlossenen Flasche monatelang stehen, so hat der spontan ausfallende Theil der Erden ein bedeutend niedrigeres Molekulargewicht als die in Lösung gebliebenen Erden. — Der Niederschlag, der durch Zusatz von kohlensaurem Ammon in einer Gadolinitlösung verursacht ist, löst sich aufser auf Zusatz von Ammoniak auch auf Zusatz von Ammoniumoxalat, und auch die so entstandene Lösung zersetzt sich unter partieller Fällung nach einiger Zeit spontan. Geglühte Gadoliniterden lösen sich in Kali- oder Natronlauge nicht auf, wohl aber beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung in einer Lösung von Kaliumdicarbonat, nachdem die Oxyde vorher Kohlensäure aufgenommen und sich aus einem gelben Pulver in eine weifse, etwas zusammenhängende Salzmasse verwandelt haben. In einer Mischung von Kalihydrat und Kaliumcarbonat löst sich

geglühte Gadoliniterde auch beim Kochen nicht auf, wohl aber nach Einleiten von Kohlensäure. In Kalium- oder Natriumcarbonatlösung löst sich geglühte Gadoliniterde in der Kälte und noch besser in der Wärme auf. Diese Reactionen deuten darauf, dafs die Gadoliniterden nicht in die Thonerdegruppe gehören, sondern vielleicht in die Magnesiagruppe oder in die Zirkonsäuregruppe. *Bdl.*

Gerhard Krüfs. Einige Bemerkungen über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, im Besonderen über die Aequivalentbestimmung dieser Erden durch Ueberführung von Oxyd in Sulfat [1]). — Der Verfasser macht zunächst darauf aufmerksam, dafs die spectralanalytische Untersuchung der seltenen Erden (sowohl die Untersuchung der Emissions- wie der Absorptionsspectren), obwohl sie ein werthvolles analytisches Hülfsmittel ist, doch nicht dazu ausreicht, selbst qualitativ die einzelnen Bestandtheile eines Erdgemisches neben einander zu erkennen. Es müssen immer noch die Methoden der Aequivalentbestimmung zu Hülfe genommen werden, wie dies auch vom Verfasser bei seinen Untersuchungen über das Erbium und Didym (Ann. Chem. **265**, 1; JB. 1891, 505) geschehen ist. Auch die kürzlich von Schottländer (Ber. **25**, 390 und 569) bei der Untersuchung der Didymerde benutzte spectrophotometrische Methode hat, obgleich sie grofses theoretisches Interesse besitzt, doch nicht die Chemie der seltenen Erden in dem Sinne gefördert, dafs sie zur Reindarstellung des einen oder anderen Oxydes aus dem Gemisch geführt hätte. Von den Aequivalentbestimmungsmethoden (die im Allgemeinen schwierig und zeitraubend sind) hat sich nach den Erfahrungen des Verfassers die Ueberführung der Oxyde in die Sulfate am zweckmäfsigsten erwiesen; sie mufs aber — speciell bei schwach basischen Erden, wie es die vom Verfasser untersuchten Erbinerden sind — mit grofser Vorsicht ausgeführt werden, da die Sulfate dieser Erden bei höherer Temperatur unbeständig sind. Die von Spuren von Kupfer, Platin, Kalk und Magnesia befreiten Erden werden in die Oxalate übergeführt, und aus diesen durch Glühen bis zur Gewichtsconstanz die Oxyde dargestellt. Die Oxyde werden zunächst durch Erwärmen in einer Wasserdampfatmosphäre (Wasserbad) gelöscht und dann mit Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt. Die überschüssige Schwefelsäure wird in der Weise abgedampft, dafs man die Temperatur der Tiegel (es eignen sich zu dieser Operation ganz gut Porcellantiegel) zu-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 44—59.

nächst auf 200 bis 220° bringt und dann allmählich über 290° — den Punkt des beginnenden Siedens der Schwefelsäure — hinaus bis auf ca. 350° erhitzt. Auf diese Weise erhält man ganz neutrale Sulfate, welche frei sind sowohl von ungebundener Schwefelsäure, wie auch von basischen Sulfaten. Ueber 430° tritt allmähliche Zersetzung der Sulfate unter Gewichtsverlust ein. Zum Schlufs giebt der Verfasser eine von A. Loose zusammengestellte Uebersicht aller Methoden, die bisher zur Trennung und Isolirung der einzelnen Ytter- und Ceriterden verwendet worden sind, und macht darauf aufmerksam, dafs trotz der grofsen Anzahl dieser Methoden im Verhältnifs zu der Anzahl der Erden eine glatte Trennung der letzteren nur durch Combination und Wiederholung der einzelnen Methoden möglich ist. *Br.*

G. Krüfs u. A. Loose. Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat[1]). — Bei Untersuchungen über das Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat wurde gefunden, dafs dies ein Fractionirmittel ist, welches je nach den geeigneten Bedingungen stärkere oder auch schwächere Basen aus den Erdsalzlösungen fällen kann. Das hierzu benutzte Material war so beschaffen, dafs es sowohl die schwächer basischen Erbin- als auch die stärkeren Didymerden ungefähr gleichmäfsig enthielt. Dies wurde dadurch erreicht, dafs die Roherden aus Gadoliniten, durch fractionirte Ammoniakfällung von einem Theile Dydym und Erbium befreit, in salpetersaurer Lösung durch Kaliumsulfatlösungen wiederholt gefällt wurden. Die erste Kaliumsulfatfällung wurde dann in Salpetersäure aufgelöst und die Nitrate durch fractionirtes Erhitzen zerlegt. Die letzte Fraction, vom Aequivalent $R_{III} = 102$, enthielt die verschiedenen Erden in ungefähr gleichmäfsigen Mengen und gelangte zur Verarbeitung. Die saure Nitratlösung wurde vollkommen neutralisirt und dann mit Kaliumchromat ein gelber, flockiger Niederschlag erzeugt, der sich beim Erwärmen steigerte, während die Lösung tiefroth wurde. Die Fällung wurde wiederholt. Wie das Spectrum zeigte, waren die Didym- und Erbin-Oxyde gleichzeitig gefällt. Um dies Verhalten zu erklären, wurden die Fällungen etwas variirt, indem erst die kalte Fällung, dann die durch Erhitzen entstehende Nachfällung filtrirt und dies dreimal wiederholt wurde. Hierbei zeigte es sich, dafs Kaliumchromat in der Weise auf die Erdlösungen einwirkt, dafs in der Kälte vornehmlich Didym, in der Wärme Erbium und Yttrium ausgeschieden wird. Doch sind die Fällungen nichts

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 92—107.

weniger als quantitativ. Ein Versuch, aus einem viel Didym, aber auch viel Erbium und Yttrium enthaltenden Material durch kalte Chromfällung Didym zu isoliren, gelang sehr gut, indem gleich die erste Fällung der Erde vom Aequivalent R''' = 131,5 eine Erde vom Aequivalent 146 lieferte, die in allen Eigenschaften sich als Didym erwies. Wie eine Titration der Filtrate bewies, bleibt das ganze Kalium in Lösung. Es entsteht also kein Doppelsalz. *Ldt.*

Gerhard Krüfs. Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin [1]). — Da Ammoniak eine zu starke Base zur Trennung von Erdgemischen ist, versuchte Verfasser Anilin zu verwerthen, wobei er sehr günstige Resultate erlangte. Nach der einen Methode wird eine möglichst säurefreie Chloridlösung in 50 proc. Alkohol auf 90° erwärmt und mit 50 proc. alkoholischer Anilinlösung versetzt. Der entstehende Niederschlag wird heifs gefällt. So ergab die Anilinfällung aus einem Material von R''' = 129,66 ein solches von 141,92. Man arbeitet am besten in recht verdünnten Lösungen, daher ist die Methode nur bei kleinen Mengen brauchbar. Anilin mufs immer etwas im Ueberschufs vorhanden sein. Gefällt wird höchstens der dritte Theil, die Menge der Fällung und die Differenz der Aequivalentgewichte steht im umgekehrten Verhältnifs. Besser ist folgende Methode: Zu einer salzsauren Erdchloridlösung giebt man etwa die gleiche Menge Anilin zu, als Erde vorhanden ist. Das Anilin löst sich, und aus der Lösung fällt geringer Ammoniakzusatz eine Erde, welche nach $1^1/_2$ stündigem Erwärmen abzufiltriren ist. Hierdurch kann man aus dem Gemisch auch die stärksten und schwächsten basischen Antheile ausscheiden, indem man erst durch einige kleine Fällungen die schwach basischen Fractionen abscheidet, dann durch eine Hauptfällung die Mitte, so dafs man also die starken Basen als Rest in Lösung erhält. Ein Gemisch von R''' = 162,67 wurde so in Fällungen von 167,9 bis 167,7, eine Mitte = 168,6 und einen Rest = 161,48 zerlegt. Ein anderes Erbium, Holmium, Yttrium etc. enthaltendes Material von R''' = 158,02 wurde zerlegt in die Fractionen 168,8, 149,57, 102,15. *Ldt.*

Lecoq de Boisbaudran. Recherches sur le samarium [2]). — Eingehende Untersuchungen über das Spectrum des Samariums und seiner Salze. *Ldt.*

Lecoq de Boisbaudran. Untersuchungen über das Samarium [3]). — Es werden einige Beobachtungen über das Umkehrungs-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 108—114. — [2]) Compt. rend. **116**, 611—613 und 674—677. — [3]) Daselbst **117**, 199—201.

spectrum des Samariums mitgetheilt. Besonders wurde die Beeinflussung der Stärke einiger Linien durch die Versuchsbedingungen studirt. *R.*

Eug. Demarçay. Ueber die Einheitlichkeit des Samariums[1]). — Es wurden vier durch fractionirte Fällung mit Ammoniak und mit Oxalsäure dargestellte Präparate von Samarium spectroskopisch untersucht. Die vier Fractionen gaben das nämliche Spectrum des Samariums ohne die geringste Veränderung. Ein Präparat war durch etwas Neodym, zwei durch etwas Erbium verunreinigt. Die frühere Angabe, dafs das Spectrum des Samariums gewisse Variationen zeige, die auf die Gegenwart zweier Elemente im Samarium hindeuten, zieht der Verfasser auf Grund neuerer sorgfältiger Untersuchungen zurück. Die angebliche Verschiebung einer Linie rührt davon her, dafs bei weitem Spalt eine Doppellinie (λ 415 und 419) einfach erscheint, und dafs eine Bande von Neodym, welche das Samarium häufig verunreinigt, zwischen den Zwillingslinien liegt. Es giebt keinen Grund, an der Einheitlichkeit des Samariums zu zweifeln. *Bdl.*

G. Wyrouboff. Ueber die Krystallform einiger Cersalze[2]). — Wyrouboff theilt die krystallographischen und optischen Constanten einiger Doppelsulfate des Cers mit. *R.*

Bor.

H. N. Warren[3]) berichtete über Borbronze; diese Legirung ist eigentlich Aluminium-Borbronze. Sie entsteht, indem man im Knallgasofen eine Mischung von Flufsspath und glasartigem Borsäureanhydrid bis zur Bildung von Borfluorid erhitzt; dann wird Aluminium hinzugefügt, wobei Reduction eintritt und Boraluminium gebildet wird; dieses Product wird mit Kupfer legirt, und man erhält dann Borbronze, welche dichter und haltbarer ist als Aluminiumbronze. Borbronze schmilzt vollkommen und gleichartig; es bildet sich keine schwer schmelzbare Legirung auf der Oberfläche wie bei Aluminiumbronze. — Bor scheint sehr leicht mit den verschiedenen Metallen Verbindungen einzugehen; Boride von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt etc. werden leicht durch Reduction der Borate in Gegenwart von Kohle erhalten; von Silber, Kupfer, Gold u. a. werden die Boride nur beim Einführen von metallischem Bor in das geschmolzene Metall erhalten. *Cr.*

---

[1]) Compt. rend. **117**, 163—164. — [2]) Bull. soc. min. **14**, 83—98; Ref.: Ann. Phys. Beibl. **17**, 415. — [3]) Chem. News **68**, 273.

Otto Mühlhäuser[1]) berichtete über Borcarbid, B_2C_2. Zur Bereitung dieser Verbindung bedient man sich am besten der Borsäure, welche aus einer Lösung von Borax (2000 Thle.) in Wasser (8000 Thle.) durch Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure (400 Thle.) und Erkalten der Mischung bereitet wird. Gepulverte Elektroden liefern den Kohlenstoff. Die Borsäure wird nach Waschen und Trocknen geschmolzen und schwach geglüht; dann wird sie (100 Thle.) in Pulverform mit überschüssigem Kohlenpulver (160 Thle.) vermischt und die Mischung gleichmäfsig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern gelegt; bei einem Strom von 350 Amp. und 50 Volt beginnt die Einwirkung bald. Das Borcarbid findet sich durch die ganze Reactionsmasse hindurch zerstreut, zum Theil in Form metallisch glänzender, schwarzer, kugeliger Gebilde oder in Formen, welche äufserlich vom beigemengten Kohlenstoff kaum unterscheidbar sind. Die Kugeln werden in näher beschriebener Weise durch Glühen, Pulvern, Auskochen mit Salzsäure und Behandlung mit Flufssäure gereinigt. Der Borkohlenstoff ist äufserlich dem Graphit ähnlich, schwärzt die Finger metallisch glänzend und fühlt sich fettig an; auf höhere Temperatur erhitzt, backt sein Pulver zusammen und bildet eine schwammige, schmiedbare und walzbare Masse; es verbrennt nur schwer in Sauerstoff, leicht mit Bleichromat, ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wird aber durch Schmelzen mit Alkalien und Alkalicarbonaten zersetzt; wahrscheinlich entstehen dabei Alkaliborate und Kohle. *Cr.*

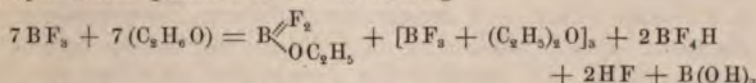
H. N. Warren[2]) berichtete über Boreisen. Beim Vermischen von Borax mit Eisenchlorür entsteht ein Niederschlag von Ferroborat, welches durch Reduction mit Kohlenstoff eine Eisenlegirung mit 4 bis 5 Proc. Bor liefert. Dieses Boreisen ist in Säuren wenig löslich, ritzt Glas, hat den Bruch des Mangans und den Schmelzpunkt des Gufseisens. Wohlfeiler läfst sich die Legirung durch Erhitzen eines Gemisches von Eisencarbonat oder -oxyd mit Borsäureanhydrid und Holzkohle erhalten. Durch Zusammenschmelzen einer Unze dieser Legirung mit zwei Pfund Eisen erhält das Metall denselben Bruch wie das 4 Proc. Bor enthaltende Boreisen. Demnach übt die geringe Menge Bor einen grofsen Einflufs auf die Eigenschaften des Eisens aus. *Cr.*

Gasselin[3]) berichtet, dafs Aceton mit Fluorbor eine bei

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 92—93. — [2]) Chem. News 68, 200. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 483—484.

35^0 schmelzende molekulare Verbindung giebt, welche sich bei 50^0 zersetzt, indem Kohlenwasserstoffe von den Formeln C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} u. s. w. und Ketone $C_nH_{2n-4}O$, $C_nH_{2n-6}O$ u. s. w. sich bilden. Die von Landolph erhaltenen Körper müssen von Methylalkohol im Aceton herrühren. Es sind: $BF_3 + (CH_3)_2O$, bei 126^0 siedend, $B\begin{matrix}\diagup(BF_2)_2\\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$, bei 87^0 siedend und bei $41{,}5^0$ schmelzend. Das Uebrige sind Gemische. *v. Lb.*

Gasselin[1]) berichtet, dafs die Einwirkung von Borfluorid auf Aethylalkohol quantitativ der Gleichung



$$7BF_3 + 7(C_2H_6O) = B\begin{matrix}\diagup F_2\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + [BF_3 + (C_2H_5)_2O]_3 + 2BF_4H + 2HF + B(OH)_3$$

entspricht, und beschreibt die angeblich entstandenen neuen Körper. *v. Lb.*

M. Tarible. Sur les combinaisons du bromure de bore avec les bromures de phosphore[2]). — Verfasser liefs zur Darstellung des Brombors reines, trockenes Brom auf amorphes, nach dem Verfahren von Henri Moissan durch Einwirkung von Magnesium auf Borsäureanhydrid hergestelltes Bor einwirken, wobei er nahezu theoretische Ausbeute erhielt. Läfst man Brombor auf Phosphortribromid einwirken, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung der Körper PBr_3, BBr_3 als eine weifse, krystalline Verbindung. Löst man die beiden Bromide getrennt in reinem und trockenem Schwefelkohlenstoff und vermischt die Lösungen, so erhält man nach Entfernung der Hälfte des Lösungsmittels durch Destillation beim Erkalten sehr schöne Krystalle, theils kurz, theils in schönen Nadeln. Die so dargestellte Verbindung schmilzt bei 61^0 und ist löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Durch Wasser wird sie leicht zersetzt unter Bildung von Borsäure, phosphoriger Säure und Bromwasserstoffsäure. Im Wasserstoffstrome ist die Verbindung unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Im Sauerstoffstrome erhitzt, entzündet sich die Verbindung unterhalb Rothgluth und zersetzt sich in Phosphorsäureanhydrid, Borsäureanhydrid und Brom; dagegen tritt bei gewöhnlicher Temperatur nur eine schwache Zersetzung ein. Chlor vertreibt das Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von $PCl_5 . BCl_3$, dagegen sind Brom, Jod und Schwefel ohne Einwirkung, desgleichen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Reines, trockenes Ammoniak wird unter Wärmeentwickelung absorbirt und liefert

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 401. — [2]) Compt. rend. **116**, 1521—1524.

eine weifse, krystalline Verbindung. Organische Verbindungen, Carbure, Aether, Alkohole, Säuren reagiren energisch auf die Verbindung. Giebt man eine Lösung von Brombor in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Phosphorpentabromid in Schwefelkohlenstoff, so erhält man unter merklicher Wärmeentwickelung beim Abkühlen der warmen Lösung kleine weifse Krystalle der Verbindung $PBr_5 . BBr_3$, die sich, selbst im zugeschmolzenen Rohre, bald gelb färben. Die Verbindung schmilzt im zugeschmolzenen Rohre bei 140°, während sie, an der Luft erhitzt, ohne zu schmelzen, sich bei 105° zu verflüchtigen beginnt. Bei der Zersetzung mit Wasser bilden sich Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Borsäure. Das Verhalten ist im Uebrigen der ersten Verbindung entsprechend. Bei gewöhnlicher Temperatur existiren nur diese beiden Verbindungen des Brombors mit den Phosphorbromiden, da weder beim Krystallisiren derselben aus Brombor, noch aus den Phosphorbromiden anders zusammengesetzte Körper erhalten werden konnten. *Bm.*

G. Magnanini und T. Bentivoglio. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Salze organischer Säuren in Gegenwart von Borsäure [1]). — Neutrales essigsaures, weinsaures, citronensaures und salicylsaures Natrium und milchsaures Calcium wurden nach einander in Lösung auf Beeinflussung ihres Leitvermögens durch Borsäurezusatz untersucht. Dieselbe ist eine wechselnde und häufig bei den Salzen der Oxysäuren ebenso gering wie bei den Acetaten. Die Borsäure kann demnach bei den Salzen nicht mit der gleichen Sicherheit wie bei den entsprechenden freien Säuren als Reagens auf bestimmt gestellte Hydroxylgruppen dienen. *Sch.*

Anton Reischle. Ueber einige neue Alkaliborate [2]). — Verfasser giebt zunächst einen kurzen Ueberblick über die Zusammensetzung und Eintheilung der Borate, namentlich über die Arbeiten von Le Chatellier, Ebelmen, Mallard, Ditte und Wurtz. Die eigenen Studien beziehen sich namentlich auf die Borate von Lithium, Rubidium und Cäsium. I. *Lithiumborate.* Zur Darstellung von wasserhaltigem, krystallisirtem Lithiumborat versuchte Verfasser, zunächst Borsäure auf Lithiumcarbonat einwirken zu lassen, doch enthielten die so gewonnenen Borate stets beträchtliche Mengen von Carbonat. Es wurde daher später Borsäure direct auf Lithiumoxyd einwirken gelassen; letzteres wurde, um

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 54—58; Ref.: Ber. 26, 927. —
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 166—177.

es vollständig kohlensäurefrei zu erhalten, durch Schmelzen von Nitrat in einem mit durchbohrtem Deckel versehenen Kupfertiegel im Wasserstoffstrome gewonnen, nach dem Erkalten sofort in ausgekochtem Wasser in geschlossener Flasche gelöst und zu dieser Lösung eine Borsäurelösung von bekanntem Gehalt hinzugegeben. Auf diese Weise wurde 1 Mol. Borsäure zu 1, 2 und 3 Mol. Lithiumoxyd gegeben und die Mischung im Vacuumexsiccator der Krystallisation überlassen. Aus allen drei Mischungen wurde dasselbe schön krystallisirte Lithiumborat erhalten, das mit etwas kaltem Wasser gewaschen und vor der Bestimmung zwischen Fliefspapier sorgfältig getrocknet wurde. Da die Borsäure sehr schwer genau bestimmbar ist, wurde nur der Wassergehalt und das Lithium bestimmt und die Borsäure aus der Differenz berechnet. Der Wassergehalt wurde im Verbrennungsrohr bestimmt unter Vorlage von trockenem Aetzkalk, welcher Spuren der etwa sich verflüchtigenden Borsäure zurückhalten sollte. Das Lithium wurde in einer besonderen Portion als Phosphat bestimmt. Es wurde im Mittel von vier Analysen gefunden: Wasser 74,21 Proc., Lithion 7,57 Proc. und Borsäure B_2O_3 (Differenz) 18,22 Proc. Hieraus berechnet sich für das krystallisirte Lithiumborat die Formel $Li_2O . B_2O_3 . 16 H_2O$. Das Salz verlor, bei 110° getrocknet, nur $14 H_2O$, so dafs $2 H_2O$ als basisches Wasser aufgefafst werden müssen. Demnach wäre das Salz ein Orthoborat mit der Formel $H_2LiBO_3 + 7 H_2O$ oder $H_4Li_2(BO_3)_2 + 14 H_2O$. Das Lithiumborat krystallisirt in hexagonalen, dünnen Tafeln nach der Basis $0 P$; aufserdem treten auf das Prisma ∞P und noch klein die Pyramide erster Ordnung P. Zur Darstellung von *wasserfreiem* Lithiumborat wurde die Löslichkeit der Lithiumverbindungen und Borsäure in Alkohol benutzt. Bei Anwendung von Chlorlithiumlösung entstand kein Niederschlag, da die frei werdende Salzsäure das Salz wahrscheinlich in Lösung hielt. Es wurde deshalb metallisches Lithium in Alkohol gelöst. Das jetzt ausfallende Salz wurde bei niederer Temperatur getrocknet. Die Analyse ergab: Lithion (Li_2O) 29,97 Proc. und Borsäure B_2O_3 (Differenz) 70,03 Proc. Das wasserfreie Borat besitzt also die Zusammensetzung $Li_2O . B_2O_3$ oder $LiBO_2$ und ist ein Metaborat. II. *Rubidiumborate.* Rubidiumborate sind wegen der gröfseren Basicität des Rubidiums beständiger, es wurde schon von Reisig krystallisirtes Rubidiumborat von der Formel $2 B_2O_3 . Rb_2O . 6 H_2O$ dargestellt. In alkoholischer Lösung, also unter Ausschlufs von Wasser wurde direct das wasserfreie Rubidiumtetraborat, $Rb_2B_4O_7$, erhalten. III. *Cäsiumborate.* Dieselben sind bisher in Folge der grofsen

Löslichkeit derselben in Wasser noch nicht erhalten worden. Es wurde deshalb vom Verfasser die Methode der Fällung in alkoholischen Lösungen angewandt. Er erhielt auch beim Eindunsten des Alkohols feine weifse Krystalle. Das Cäsium wurde als Sulfat nach Abrauchen der Borsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure bestimmt. Gefunden wurden 57,11 Proc. Cäsiumoxyd und 42,89 Proc. Borsäure, B_2O_3 (Differenz). Hieraus berechnet sich für das Salz die Zusammensetzung $Cs_2O . 3 B_2O_3 = Cs_2B_6O_{10}$. Das Salz ist also ein Hexaborat. *Bm.*

H. N. Warren. Improvements in the manufacture of Borax[1]. — Zur Darstellung von Borax werden tubulirte grofse Thonretorten aus feuerfestem Material mit einem innigen Gemisch aus gemahlenem Kochsalz und roher Borsäure beschickt. Der Retortenhals ist zur Condensation der Salzsäure mit einem Kühlapparat verbunden. Sobald die Retorten dunkle Rothglühhitze erreicht haben, tritt reichlich Salzsäure aus, worauf die Hitze langsam gesteigert und der Dampfzutritt durch den Tubus so regulirt wird, dafs das in Dampfform zugefügte Wasser genügt, um die gebildete Salzsäure in Verbindung mit dem Kühler zu condensiren. Nach Beendigung der Zersetzung enthält die Retorte wasserfreien Borax, den man noch glühend in kaltes Wasser fallen läfst, worin er sich in 48 Stunden vollständig löst. Aus der Lösung gewinnt man den wasserhaltigen Borax durch Krystallisation. *Bm.*

Chemische Fabrik Bettenhausen. Darstellung von Borsäure und Borax[2]. D. R.-P. Nr. 71310. — Zur Aufschliefsung wird das fein gemahlene Mineral mit Wasser angerührt und alsdann kohlensäurehaltiges Rauchgas durchgeprefst. Hierbei scheidet sich der anfangs dickliche Brei nach und nach in eine Flüssigkeit, welche leicht lösliches saures Natriumborat enthält, und in einen sich schnell absetzenden Niederschlag von Calciumcarbonat. Die Aufschliefsung erfolgt sowohl in der Kälte wie in der Wärme, doch ist letztere vorzuziehen, da alsdann die Bildung von löslichem Calciumbicarbonat vermieden wird. Aus der Lösung des sauren Natriumborats läfst sich die Borsäure mittelst Mineralsäuren leicht rein abscheiden, während aus derselben Lösung nach der Neutralisation mit Soda sehr reiner Borax gewonnen werden kann. *Bm.*

G. Rousseau et H. Allaire. Sur le chloroborate de fer et sur une méthode de préparation de chloroborates isomorphes

[1]) Chem. News 67, 244—245. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 651—652.

avec le boracite[1]). — Die Methode, welche die Verf. bei der Darstellung der Chloroborate anwendeten, bestand darin, dafs sie ein Metallchlorid in Dampfform auf natürliches Kalkborat oder besser auf Natronkalkborat einwirken liefsen. Zur Darstellung von Eisenchloroborat wurde folgendermafsen verfahren: Ein langes, hinreichend weites Glasrohr wurde an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen, durch die während der Beschickung der Röhre trockene Kohlensäure eingeleitet wurde. Durch das offene Ende des Rohres wurde eine 0,20 bis 0,25 m lange Schicht wasserfreies Eisenchlorid bis an die ausgezogene Stelle des Rohres gebracht und hier durch einen Asbestpfropfen festgehalten, darauf wurde in den vorderen Theil des Rohres ein Gemisch von einigen Gramm Kalkborat mit einem reichlichen Ueberschufs von Eisenfeilicht oder zusammengedrücktem Klavierdraht gebracht. Nachdem die Röhre gefüllt und die Luft durch Kohlensäure vollständig verdrängt ist, erhitzt man zunächst das Kalkborat-Eisengemisch in einem Gasofen zur Rothgluth und darauf die Eisenchloridschicht mit Hülfe eines Luftbades auf 330°, wobei das Eisenchlorid destillirt und sich bei der Berührung mit dem Eisendraht in das Chlorür verwandelt, das seinerseits auf das Kalkborat einwirkt. Nach einstündigem Erhitzen ist die Umwandlung vollständig. Nach dem Erkalten zieht man die Boracitschicht mit destillirtem Wasser aus und reinigt den unlöslichen Eisenboracit durch Auswaschen mit kochendem Wasser. Der Eisenboracit hat die Zusammensetzung $6\,FeO, 8\,B_2O_3, FeCl_2$. Nach der Analyse ist jedoch ein kleiner Theil des Eisenoxyduls isomorph vertreten durch Kalk. Das Eisenchloroborat krystallisirt in grauen, durchsichtigen Würfeln, die auf das polarisirte Licht einwirken, woraus hervorgeht, dafs auch diese Krystalle wie der natürliche Boracit pseudoregulär sind. Die Krystalle lösen sich nur langsam in Salpetersäure, werden dagegen von schmelzenden Alkalicarbonaten schnell zersetzt. Beim Ueberleiten von Zinkchlorid- und Cadmiumchloriddämpfen über auf Rothgluth erhitztes Kalkborat wurden neue, pseudoreguläre Boracite erhalten. Auf ähnliche Weise wollen Verfasser die Chloroborate von Nickel, Kobalt und Mangan darzustellen versuchen. *Bm.*

G. Rousseau et H. Allaire. Sur les boracites bromés. Bromoborates de fer et de zinc[2]). — Durch Ueberleiten von Bromdämpfen über ein zur Rothgluth in einem Glasrohr erhitztes Gemenge von Blumendraht und Kalkborat wird grauweifses,

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1195—1197. — [2]) Daselbst, S. 1445—1446.

sich gegen polarisirtes Licht wie natürlicher Boracit verhaltendes Krystallpulver von der Formel $(FeO)_6(Bo_2O_3)_3FeBr_2$ erhalten. Wenn man in ein Glasrohr, das durch einen Asbestpfropfen in zwei Theile getheilt ist, auf eine Seite wasserfreies Bromzink, auf die andere Kalkborat bringt und, nachdem man letzteres auf Rothgluth erhitzt hat, das Zinkbromid durch den Asbest lebhaft zu dem Borat überdestilliren läfst, erhält man weifse, polarisirende Krystalle von der Formel $(ZnO)_6(Bo_2O_3)_8ZnBr_2$. *v. Lb.*

Aluminium.

Alfred H. Bucherer. Zur Kenntnifs des Aluminiumverfahrens der Gegenwart[1]). — Verfasser zeigt zunächst, dafs die Methode der Aluminiumdarstellung durch Elektrolyse von Thonerde, die in geschmolzenem Kryolith gelöst ist, auf Laboratoriumsversuche von Deville zurückzuführen ist, die jedoch in der Art ihrer Ausführung auf unüberwindliche technische Schwierigkeiten führten und mit grofsem Energieverlust verknüpft waren. Bucherer setzt dann aus einander, dafs es nicht wahrscheinlich ist, dafs primär die Thonerde zerlegt wird, sondern kommt auf Grund seiner Versuche zu der Ueberzeugung, dafs primär Natrium aus dem Kryolith abgeschieden wird und dieses erst das Aluminium in Freiheit setzt. Schliefslich zeigt Bucherer, dafs das Minet'sche Verfahren auf die indirecte Herstellung eines Kryolithbades hinausläuft, so dafs schliefslich genau dieselben Verhältnisse obwalten wie beim Hall- oder Héroult-Verfahren. *Bs.*

T. L. Willson. Improvements in Electric Smelting of Aluminous and other Refractory Ores or Compounds[2]). Engl. Pat. Nr. 21696. — Um die Bildung von Aluminium im elektrischen Ofen zu erleichtern, vermischt man die zu reducirende gefällte oder äufserst fein zermahlene Thonerde mit genügenden Quantitäten Theer oder dergl. und erhitzt so lange, bis man eine feste schwarze Masse erhält, welche als Pulver in den elektrischen Ofen gebracht wird. *Bs.*

A. Bucherer[3]) (D. R.-P. Nr. 63995) beschrieb die Gewinnung von Aluminium aus seinen in geschmolzenen Halogensalzen gelösten Doppelsulfiden. Durch Einwirkung der Sulfide oder Polysulfide der Alkalien oder alkalischen Erden in der Wärme auf Aluminiumoxyd oder -hydroxyd werden bei Gegenwart von ge-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 515—517. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 933. — [3]) Ber. 26, Ref. 25.

pulverter Kohle und Schwefel die Doppelsulfide des Aluminiums mit den genannten Basen dargestellt und dann in geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden der Alkalimetalle oder alkalischen Erdmetalle oder in einer geschmolzenen Mischung von beiden gelöst und der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ausgesetzt. *Cr.*

Aluminiumindustrie-Actiengesellschaft. Darstellung von Aluminium durch elektrolytische Reduction von Aluminiumsulfid[1]). D. R.-P. Nr. 68909. — Das Aluminiumsulfid wird durch Ofenhitze oder durch Stromwärme flüssig gehalten, event. mit Chlornatrium und Chlorkalium vermischt. Das durch Elektrolyse des Sulfids erhaltene Aluminium soll besonders rein sein, auch soll bei der niedrigen Temperatur der Schmelze die Kohlenanode nicht vom Schwefel angegriffen werden. *Bs.*

D. A. Roche. Ueber die Legirungen von Aluminium und Antimon und das Aluminiumantimonid[2]). — Durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Antimon erhält man Legirungen, welche bei einem geringen, 5 Proc. nicht übersteigenden Antimongehalt härter, zäher und elastischer als Aluminium, aber doch sehr dehnbar sind. Mit wachsendem Antimongehalt werden die Antimon-Aluminiumlegirungen bei abnehmender Zähigkeit schnell brüchig. Bemerkenswerth ist das eigentliche Aluminiumantimonid, Sb_2Al_2; zu dessen Darstellung schmilzt man Antimon und rührt dasselbe bei allmählich steigender Temperatur mit Aluminium. Die Masse wird allmählich teigig und plötzlich fest. Das Aluminiumantimonid, welches in der höchsten im Perrot'schen Ofen erreichbaren Temperatur unschmelzbar ist, bildet eine homogene, dunkelgraue Masse von krystallinischem, grauschwarzem Bruch und liefert mit Wasser langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen Antimonwasserstoff. Die Legirungen von Antimon und Aluminium mit anderen Metallen sind theilweise durch ihre Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. *H.*

H. Hoeveler. Legirungen aus Aluminium und Antimon[3]). — Bei Wiederholung der Versuche von Roche (siehe das vorstehende Referat) hat der Verfasser gefunden, dafs 6 Thle. Antimon und 94 Thle. Aluminium, sowie 12 Thle. Antimon und 88 Thle. Aluminium homogene Verbindungen nicht ergaben. Auch geringere Zusätze von Antimon machten das Aluminium bereits brüchig und für den praktischen Gebrauch ungeeignet. *H.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 292. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, 269, vgl. Chemikerzeit. 1893, Repert. S. 114. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1000.

N. Lébédeff[1]) (Engl. Pat. von 1892, Nr. 2241) beschrieb einige Verbesserungen in der Darstellung von Aluminiumlegirungen; diese werden durch Entschwefeln der resp. Metallsulfide unter einer Schicht von geschmolzenem Thon oder anderen Aluminiumsilicaten im Reverberofen erhalten; die Masse bildet nach dem Schmelzen zwei Schichten, indem die Sulfide am Boden bleiben; diese werden entschwefelt, indem man die Masse unter gelindem Umrühren in Berührung mit Kohle geschmolzen hält. Es resultirt eine Legirung von Aluminium mit dem entschwefelten Metall. *Cr.*

H. Solbisky. Aluminiumlegirungen[2]). D. R.-P. Nr. 66937. — Legirungen der folgenden Zusammensetzung werden wegen ihrer Härte empfohlen:

Al	Ni(Co)	Sn	Cd	Härte (Eisen = 1000)
90	1	5	4	580
95	1	1	3	442
96,5	0,5	0,5	2,5	380

H.

H. Lançon[3]) (D. R.-P. Nr. 66398) stellte Aluminiumloth dar: Aluminium wird geschmolzen und die Oberfläche dann mit einer Schicht Phosphorsäure, saurem Natriumsulfat oder anderen sauer reagirenden Salzen vollständig bedeckt und schliefslich dem geschmolzenen Metall eine geringe Menge von Kupfer und Zinn oder Kupfer, Wismuth, Zink und Zinn oder Kupfer, Antimon, Wismuth und Zink oder endlich Kupfer, Antimon, Wismuth und Zinn zugesetzt. Die procentische Zusammensetzung des Lothes ist verschieden, je nach den zu löthenden Gegenständen. Für dünne Gegenstände wird das Loth zusammengesetzt aus 95 Thln. reinem Aluminium, 1 Thl. Kupfer, 4 Thln. Zinn; die 4 Thle. Zinn können durch 2 Thle. Wismuth + 1 Thl. Zink + 1 Thl. Zinn ersetzt werden. Für grofse Aluminiumstücke ist die Zusammensetzung des Lothes: Al: 95 Thle., Cu: 2 Thle., Sb: 1 Thl., Bi: 1 Thl., Zn: 1 Thl.; die Zusammensetzung kann auch folgende sein: 60 Thle. Al, 13 Thle. Cu, 10 Thle. Bi, 15 Thle. Sb, 2 Thle. Sn. *Cr.*

J. Novel[4]) veröffentlichte ein neues Löthverfahren für Aluminium und andere Metalle. Er giebt drei Lothe an, welche dem Aluminium keine Färbung mittheilen, diese sind: a) reines Zinn vom Schmelzp. 250°; b) 1000 g Zinn + 50 g Blei, Schmelzp. 280 bis 300°; c) 1000 g Zinn + 50 g Zink, Schmelzp. 280 bis 320°; diese Lothe eignen sich zur Anwendung bei der Fabrikation von

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 273. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 149. — [3]) Daselbst, S. 293. — [4]) Compt. rend. 116, 256.

Phantasieartikeln. Andere Lothe geben dem Aluminium eine schwach gelbe Färbung, sind dabei härter und fester und schmelzen erst bei höherer Temperatur; solche sind: d) 1000 g reines Zinn + 10 bis 15 g Kupfer, Schmelzp. 350 bis 450°; e) 1000 g Zinn + 10 bis 15 g Nickel, Schmelzp. 350 bis 450°. Diese Lothe kommen bei der Darstellung verschiedener Gegenstände, welche jetzt aus Aluminium, früher aber aus verzinntem und emaillirtem Eisen, dargestellt werden, und auch bei Bauarbeiten in Betracht. Aluminiumbronze wird durch ein Loth von 900 g Zinn, 100 g Kupfer, 2 bis 3 g Wismuth, Schmelzp. 350 bis 450°, gelöthet; die goldene Farbe dieses Lothes läfst sich durch Zusatz von mehr Kupfer verstärken und durch weniger vermindern. *Cr.*

A. E. Hunt. Influence des agents atmosphériques sur les propriétés générales de l'aluminium incomplètement purifié, et remarques sur quelques propriétés particulières de ce métal[1]. — Reines Aluminium hält sich an der Luft unverändert; enthält das Metall aber einige Procent Silicium, so oxydirt es leicht. Es läfst sich kalt walzen und schmieden, noch besser bei einer Temperatur von circa 200°, und wird dadurch fester, zumal wenn es geringe Mengen Titan, Kupfer oder Silicium enthält. Je reiner das Aluminium ist, um so weicher bleibt es. Zum Auslassen erhitzt man es entweder zur Rothgluth und läfst langsam erkalten, oder man erhitzt es in dünnen Streifen in kochendem Wasser. Durch Elektricität läfst es sich leicht löthen. Das geschmolzene Metall giefst man am besten in Formen aus trockenem Sand oder aus kaltem Metall. Das Aluminium darf nicht weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden, da es sonst leicht Gase absorbirt und keinen guten Gufs liefert. *Mt.*

F. Göpel[2] beschrieb einige Versuche, betr. die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Wasser. Aluminiumblätter zeigen, wenn sie einige Zeit mit warmem oder kaltem Wasser in Berührung bleiben, weifse Ausschwitzungen, die auch nach dem Herausnehmen des Metalles aus dem Wasser weiter wuchern, weil Feuchtigkeit in das Innere des Metalles dringt. Dagegen soll Aluminium gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger sein. Galvanische Erregung scheint nicht die Ursache der Oxydation zu sein, denn reinstes Aluminiumblech zeigte dieselbe Erscheinung. *Cr.*

F. Mylius und F. Rose. Ueber die Einwirkung lufthaltigen

---

[1] Monit. scientif. 7, 53. — [2] Ref.: Chem. Centr. 64, I, 251, nach Zeitschr. f. Instrumentenk. 12, 419—420.

Wassers auf Aluminium[1]). — Läfst man blank geputztes Aluminium in einem Gefäfs mit lufthaltigem Wasser 24 Stunden lang stehen und giefst dann das Wasser von dem stark oxydirten Metalle ab, so tritt bei Zusatz von Jodzinkstärkelösung beim Eintropfen einer Spur Eisenvitriollösung Blaufärbung ein, was die Anwesenheit und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anzeigt. Die Menge wurde nach dem colorimetrischen Verfahren bestimmt. Das Aluminium enthielt 0,72 Proc. Silicium, 0,55 Proc. Eisen, 0,15 Proc. Kupfer. Bei 32,5 cm^2 Fläche des Aluminiums zeigte sich in 55 ccm lufthaltigen Wassers, dafs bei niedrigen Temperaturen stets eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd entsteht, die mit der Versuchsdauer wächst und etwa bei 14 Tagen ein Maximum erreicht, das sich eine Zeit lang constant hält. Die Menge der Verunreinigungen ist von Einflufs auf die Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds und seine Entstehung, da z. B. Eisen Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von $Fe(OH)_3$ zersetzt. Deshalb giebt mit Eisenfeile abgeriebenes Aluminium noch nach 14 Tagen kein Wasserstoffsuperoxyd, während viel $Fe(OH)_3$ gebildet ist. Wenn man 20 g Aluminiumamalgam, enthaltend 0,0011 Proc. Aluminium, mit 30 g lufthaltigen Wassers schüttelt, so ist nach wenigen Secunden Superoxyd nachweisbar, die Entstehung erreicht bald ein Maximum, und schliefslich wird alles Superoxyd wieder reducirt. Mit der Concentration des Amalgams wächst die reducirende Wirkung auf das Superoxyd. Aus dieser Ursache oxydiren sich quecksilberhaltige Aluminiumlegirungen viel lebhafter als andere bei Gegenwart von Luft und Wasser. *v. Lb.*

R. Köhler. Ueber die Darstellung und Verwendbarkeit des Aluminiums[2]). — Die Arbeit enthält Messungen über den Angriff von verschiedenen Reagentien und Getränken auf die Flächeneinheit Aluminium und Vergleiche des Angriffs mit dem auf andere Materialien, die zu Gefäfsen benutzt werden. *v. Lb.*

E. O. Erdmann[3]) theilte eine auffällige Oxydationserscheinung des reinen Aluminiums bei Berührung mit Quecksilber mit. Wird mechanisch oder chemisch gereinigtes Aluminium mit Quecksilber in Berührung gebracht, so wachsen von der Berührungsstelle weifse Fäden aus, die in einigen Minuten eine Länge von 2 bis 3 mm erreichen und aus reiner Thonerde bestehen. *Wy.*

J. Klaudy. Ueber das Verhalten des Aluminiums zu Queck-

[1]) Chem. Centr. 64, I, 873, nach Zeitschr. f. Instrumentenk. 13, 77—82. — [2]) Chem. Centr. 64. I, 873; Schulprogramm des Realgymnasiums zu Altenburg. — [3]) Ref.: Ann. Phys. 48, 780.

silbersalzen [1]). — Wenn man in wässerige Sublimatlösung Aluminium bringt, so amalgamirt es sich. Fügt man zu einer concentrirten alkoholischen Sublimatlösung Aluminium, so bedeckt es sich zunächst mit metallischem Quecksilber, während sich Aluminium langsam löst, dann tritt schliefslich Sieden des Alkohols ein. Beim Abkühlen nach vollendeter Reaction entweicht eine kleine Menge Gas, vermuthlich Wasserstoff. Erst gegen Ende der Reaction zersetzt sich der Alkohol, und das Aluminium löst sich als basisches Chlorid. Das Amalgam bestand aus 1 Thl. Quecksilber und 36 Thln. Aluminium, es wirkt stark reducirend und löst sich leicht in Säuren und Alkalilaugen. Die Amalgamirung kann auch in wässeriger Chloroform-, Aldehyd- und Methylalkohollösung bewerkstelligt werden. *v. Lb.*

Grabau's Aluminiumwerke. Reines Fluoraluminium [2]). D. R.-P. Nr. 69791. — Möglichst eisenarmer, gepulverter, calcinirter Thon wird in mäfsigem Ueberschufs in ungefähr 12 proc. Flufssäure oder in entsprechend starker Kieselflufssäure gelöst. Bei Anwendung von Flufssäure mufs man zur Verminderung der Reactionsstärke kühlen, dagegen bei Anwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure die Reaction durch gelindes Erwärmen verstärken. Man prüft dann mit Tropäolin, ob die Lösung neutral ist, da dann die Fluoraluminiumlösung frei von Kieselsäure ist. Das neutrale basische Reactionsgemisch wird abgekühlt und rasch filtrirt. Der Rückstand besteht aus hydratischer Kieselsäure und unzersetztem Thon, der durch heifses Wasser von zurückgebliebener Fluoraluminiumlösung befreit wird. *Bm.*

Grabau's Aluminiumwerke. Herstellung von eisenfreiem Fluoraluminium [3]). D. R.-P. Nr. 70155. — Die eisenhaltige, ungefähr 15 bis 16 Proc. Fluoraluminium enthaltende Lösung wird zur Entfernung von gelöstem Blei, Arsen etc. und zur Reduction etwa vorhandenen Eisenoxyds zu Oxydul mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die filtrirte, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit wird angesäuert, so dafs eine Probe mit Tropäolin sich eben roth färbt. Beim Abkühlen der Lösung in einem Behälter aus Aluminiumblech unter beständigem Rühren scheidet sich, nöthigenfalls nach Zugabe einer Spur krystallisirten Salzes, wasserhaltiges, krystallinisches Fluoraluminium ($Al_2Fl_6 . 18 H_2O$) aus, das von der Mutterlauge getrennt und durch Decken mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Dadurch, dafs das Eisen nur

---

[1]) Chem. Centr. [4] 5, I, 201. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 462—463. — [3]) Daselbst, S. 463.

als Oxydul vorhanden ist, wird die gleichzeitige Abscheidung von Fluoreisen verhindert. *Bm.*

Pionchon. Sur un produit d'oxydation incomplète de l'aluminium [1]). — Durch mäfsige Oxydation des Aluminiums vor dem Löthrohr erhält man eine graue Masse, die, von einer vorhandenen kleinen Menge von freiem Aluminium und von Thonerde abgesehen, aus einem neuen Oxyd des Aluminiums, $Al_6O_7 = Al_2O, 3 Al_2O_3$, besteht, das entweder ein Gemisch oder eine Verbindung darstellt. *Bm.*

Cornelius Doelter, vertreten durch Blétry. Extraction du corindon de l'émeri [2]). Franz. Pat. Nr. 230546 vom 12. Sept. 1893. — Um aus dem Schmirgel reinen Korund zur Darstellung von Aluminium zu erhalten, unterwirft man denselben zunächst unter Wasser der Einwirkung des Elektromagneten. Darauf siebt man und läfst das Durchgesiebte über ein rauhes Blatt Papier gleiten, wodurch eine grofse Menge Glimmer zurückgehalten wird. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure, der man 2 Proc. Schwefelsäure zufügt, und erhitzt fünf bis acht Tage auf 90 bis 100°. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit bleibt der Korund zurück. Um ein vollständig reines Product zu erhalten, erhitzt man den wie vorstehend erhaltenen Korund auf 110°, fügt 1 Proc. Schwefelsäure hinzu und unterwirft die Masse nochmals dem Elektromagneten. *Bm.*

J. Morris [3]) in Glasgow hat sich durch D. R.-P. Nr. 69030 vom 30. September 1892 ein Verfahren zur Herstellung von krystallinischer Thonerde patentiren lassen, welches darin besteht, dafs die Thonerde, innig gemischt mit Kohle (Holzkohle und Kienrufs), zu Ziegeln oder Kugeln geformt und in Retorten unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure geglüht wird. Hierbei verbrennt der Kohlenstoff unter Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd, und die Thonerde nimmt Krystallform an. *Wt.*

J. A. Bradburn und J. D. Pennock. Darstellung reiner Thonerde aus Bauxit [4]). — Gemahlener Bauxit wird unter Erwärmung und Umrühren fünf Stunden in einem Digestor mit einer Aetznatronlösung behandelt, die ungefähr 150 g Na_2O im Liter enthält. Der Rückstand nach dem Filtriren wird vom Filter genommen und mit Soda im ungefähren Verhältnifs von $2^1/_2$ bis 3 Thle. Soda auf 2 Thle. vorhandener Thonerde fünf Stunden auf Rothgluth erhitzt und dann mit der aus dem Digestor abfiltrirten

[1]) Compt. rend. 117, 328—330. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, Patente 329. — [3]) Ber. 26, 647 (Ref.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 153.

Lösung ausgelaugt. Die Flüssigkeit, welche in Folge fein vertheilten Ferrioxyds röthlich trübe ist, wird zur Entfernung desselben so lange mit Kohlensäure oder Kalkmilch versetzt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydrat beginnt, die Flüssigkeit wolkig zu machen; darauf erhält man beim Filtriren eine eisenfreie Lösung, aus welcher die Thonerde durch Zusatz von Natriumbicarbonat nach der Gleichung $Na_2Al_2O_4 + 2\,NaHCO_3 + 2\,H_2O = 2\,Na_2CO_3 + Al_2(OH)_6$ abgeschieden wird. Um die abfiltrirte und mit Wasser gewaschene Thonerde, welcher noch 2 bis 10 Proc. Aetznatron anhaften, die nur schwierig durch Waschen entfernt werden können, zu reinigen, erhitzt man die Thonerde mit einer Salmiaklösung, wodurch das Aetznatron ohne Beeinflussung der Thonerde in Kochsalz verwandelt wird, das leicht ausgewaschen werden kann. *Bm.*

Kunheim u. Co. Gewinnung von kieselsäurefreier Thonerde[1]). D. R.-P. Nr. 68394. — Zu der Aluminatschmelze der Alkalien oder Erdalkalien, welche man aus Bauxit hergestellt hat, setzt man so viel Natriumphosphat oder durch Natriumcarbonat aufschliefsbares anderes Phosphat zu, dafs auf 1 Aeq. Kieselsäure, welche beim Schmelzen ohne Phosphat in die Aluminatlaugen übergeht, 1,5 Aeq. Phosphorsäure kommen. Alsdann enthalten die Laugen fast die gesammte Menge Phorphorsäure, dagegen meist nur geringe Mengen Kieselsäure. Setzt man nun zur Ausfällung der Phosphorsäure Erdalkalien, wie Aetzkalk, hinzu, so werden neben etwas Thonerdekalk auch noch diejenigen Mengen Kieselsäure, welche noch in den Laugen vorhanden sind, fast quantitativ ausgefällt. Aus den von dem Phosphatniederschlage getrennten Laugen wird die Thonerde in gewöhnlicher Weise durch Kohlensäure abgeschieden. *Bm.*

K. J. Bayer in Elabuga (Rufsland). Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat[2]). D. R.-P. Nr. 65604 vom 31. Jan. 1892; Zusatzpatent zu Nr. 43977. — Die nach dem Hauptpatent erhaltenen Aluminatlaugen, in denen die molekularen Mengen von Thonerde und Natron sich wie 1:6 verhalten, können nach ihrer Concentration auf 40 bis 44° Bé. direct zum Aufschliefsen von Bauxit verwendet werden. Der fein gepulverte Bauxit wird unter fortwährendem Rühren bei 3 bis 4 Atm. und 160 bis 172° C. mit so viel Lauge erhitzt, dafs in der entsprechenden Lösung $Al_2O_3 : Na_2O$ sich verhält wie 1:1,75 bis 1,85. *Bm.*

A. Ditte. Décomposition des aluminates alcalins en présence

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 275—276. — [2]) Chemikerzeit. 17, 39.

de l'alumine[1]). — Krystallisirtes Kaliumaluminat erleidet beim Auflösen in Wasser eine theilweise Zersetzung; die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von Thonerde, während das Kali in Lösung geht, bis ein der Versuchstemperatur entsprechender Gleichgewichtszustand erreicht ist. Filtrirt man die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken, so ist das Filtrat zwar klar, aber es trübt sich beim Aufbewahren in einer geschlossenen Flasche nach einiger Zeit von Neuem, und es scheidet sich an den Wandungen der Flasche eine zusammenhängende Schicht kleiner durchsichtiger Krystalle ab, die sich allmählich vermehren und die inneren Gefäſswandungen mit einer undurchsichtigen Decke überziehen. Diese Zersetzung kann man auch beobachten, wenn man die verdünnte Lösung irgend eines Thonerdesalzes so lange mit Kalilauge versetzt, bis alle gefällte Thonerde bis auf eine geringe Menge wieder in Lösung gegangen ist. Wenn man diese Lösung in einem geschlossenen Gefäſse stehen läſst, so scheidet sich gleichfalls an den Gefäſswandungen eine durchsichtige Schicht von Krystallen des Thonerdehydrats $Al_2O_3 . 3H_2O$ ab; aus demselben Hydrat besteht auch der natürliche Gibbsit. Setzt man zu einer Aluminatlösung, welche noch Thonerde im Ueberschuſs enthält, so viel Kalilauge hinzu, daſs auſser der Menge, welche die Thonerde in Lösung hält, noch ein geringer Ueberschuſs vorhanden ist, so hält sich eine derartige Lösung, wenn Concentration und Temperatur dieselben bleiben, in geschlossenen Gefäſsen monatelang. Ist aber in der Lösung des Aluminates ausgeschiedene Thonerde, krystallisirt oder gelatinös, vorhanden, so verhält sich die Aluminatlösung wie eine übersättigte Lösung, und es findet eine Abscheidung von Thonerde statt, die durch Bewegung der Flüssigkeit gefördert wird, und die so lange andauert, bis die Menge der gelösten Thonerde der Löslichkeit der krystallisirten Thonerde in der verdünnten Kalilauge entspricht. Gerade so wie das Kaliumaluminat verhält sich auch das Natriumaluminat. *Bm.*

A. Ditte. Décomposition des aluminates alcalins par l'acide carbonique[2]). — Wenn man Kaliumcarbonatlösung tropfenweise in eine Lösung von Alkalialuminat fallen läſst, so erzeugt anfangs jeder Tropfen eine milchige Trübung, die beim Umrühren der Flüssigkeit verschwindet; von einem gewissen Punkte an entsteht ein bleibender Niederschlag, welcher sich mit Zugabe neuer Kaliumcarbonatlösungen vermehrt und aus einem Doppelcarbonat von Thonerde und Alkali besteht, dessen Zusammensetzung, von

[1]) Compt. rend. 116, 183—185. — [2]) Daselbst, S. 386—388.

dem Krystallwasser abgesehen, durch die Formel $5CO_2 . 3K_2O$, $2Al_2O_3$ ausgedrückt werden kann. Das gleichzeitig frei werdende Kali zersetzt das Doppelsalz unter Rückbildung von Aluminat und Kaliumcarbonat, und bei einem gewissen Verhältnifs können in der Flüssigkeit Kali, Aluminat und Carbonat neben einander existiren, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet. Die Kali- und Carbonatmengen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber einer Aluminatlösung im Gleichgewicht halten, bilden eine Curve, die nur wenig von einer Geraden abweicht. Leitet man in eine Kaliumaluminatlösung mit einem *geringen Ueberschufs von Alkali* langsam Kohlensäure ein, so wird ein Theil des Alkalis in Carbonat übergeführt, dessen Wirkung durch das noch ungesättigte Alkali aufgehoben wird, so dafs sich das Doppelcarbonat nicht bilden kann. Von einem gewissen Zeitpunkte an zersetzt das Wasser etwas Aluminat, und es scheidet sich Aluminiumhydrat ($Al_2O_3 . 3H_2O$) in Krystallen ab, worauf eine mehr oder minder vollständige Zersetzung des Aluminates eintritt. Läfst man einen stärkeren Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit gehen, so entsteht nach und nach ein Niederschlag des Doppelcarbonates, vermischt mit Thonerdehydratkrystallen, die von der Zersetzung durch Wasser herrühren. Schliefst man nun die Flasche nach dem Unterbrechen des Kohlensäurestromes, so scheidet sich nach einigen Stunden an den Wandungen ein Ueberschufs von krystallisirter Thonerde ab; dadurch wird die Lösung an Alkali angereichert, welches das Doppelcarbonat zersetzt, so dafs schliefslich als Ausscheidung nur Thonerdehydrat zurückbleibt. Bei einer Kaliumaluminatlösung dagegen, welche einen reichlichen Ueberschufs von Alkali enthält, scheidet sich, wenn man nur so lange Kohlensäure einleitet, bis eine bleibende Fällung entsteht, auch bei längerem Stehen nur das Doppelcarbonat aus. Je nach dem Verhältnifs von Alkali und Alkalialuminat und Kohlensäure erhält man demnach als Niederschlag das Doppelcarbonat und Thonerdehydrat in verschiedenem Verhältnifs. *Bm.*

A. Ditte[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Darstellung der Thonerde in der Industrie. Die technische Darstellung der Thonerde findet ihre Erklärung in den oben mitgetheilten Beobachtungen über die Zerlegung der Alkalialuminate durch Kohlensäure: Bauxit wird in Natriumaluminat durch Behandlung mit Natronlauge verwandelt; durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine kalte Lösung des Aluminats wird etwas

[1]) Compt. rend. **116**, 509.

krystallines Aluminiumhydroxyd dargestellt; dieses wird der übrigen Natriumaluminatlösung hinzugefügt, und nach Schütteln des Gemisches fällt dann in einigen Stunden das Thonerdehydrat fast völlig aus. *Cr.*

A. und P. Buisine. Fabrication du sulfate d'alumine [1]. — Verfasser beschreiben die Fabrikationsmethoden des Aluminiumsulfats aus Kaolin, Kryolith und Bauxit, die sich dabei abspielenden Reactionen, die Verunreinigungen, sowie die Methoden zum Nachweis der letzteren. *Bm.*

Jordan. Ueber Ultramarin [2]. — Verfasser schildert in dem in der Sitzung des Hannoverschen Bezirksvereins der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie gehaltenen Vortrage die Geschichte des Ultramarins, ferner die Rohmaterialien, die Herstellungsweise und die verschiedenen Arten desselben. *Bm.*

L. Erdmenger. Fortschritte in der Cementindustrie [3]. — Verfasser bespricht die Ansicht Le Chatelier's über die Theorie der Cementbildung, der als mafsgebendste Verbindung das dreibasische Kalksilicat, $(CaO)_3 SiO_2$, annimmt, neben dem sich ferner auch entsprechende Kalkaluminatverbindungen bilden, so dafs die Formel des gesinterten Portlandcementes sein würde:

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \leqq 3.$$

Verfasser weist darauf hin, dafs er gezeigt hat, dafs Magnesia, wie es in obiger Formel geschieht, nicht als Ersatz für Kalk angesehen werden kann. Wenn man daher die Formel

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} \leqq 3$$

annehmen wollte, so würde man Cemente bis zu 67 Proc. CaO erhalten, die aber bei den bisherigen Fabrikationsweisen als unbrauchbar, weil total treibend, angesehen werden müfsten. Le Chatelier und Michaelis haben zwar im Kleinen bei höheren Temperaturen so kalkreiche Cemente dargestellt, die nicht Tendenz zum Treiben zeigten, doch sind die dargestellten Mengen so gering, dafs die Producte nicht mit denen der Praxis verglichen werden können, in denen der Kalkgehalt wesentlich tiefer liegt und oft kaum höher als

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 2,5$$

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 311—318. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 684—690. — [3]) Chemikerzeit. 17, 982—986.

kommt. Ein derartiges Verhältnifs von 2,5 würde einem Gehalt von zwei Drittel dreibasischem und einem Drittel zweibasischem Kalksilicat entsprechen. Dafs letzteres für durchaus untauglich, wie Le Chatelier annimmt, anzusehen sei und in ein nicht erhärtendes Pulver zerfalle, kann Verfasser bei dem hohen Gehalt desselben in guten Cementen nicht zugeben. Es wird dann weiter über die theoretischen Arbeiten von Le Chatelier u. A. berichtet und bei dem Nachhärten von Cementprobekörpern vom Verfasser darauf hingewiesen, dafs bereits nach ein- bis zweiwöchentlicher Erhärtungszeit an der Luft die aus dem Wasser genommenen Probekörper die gröfste Festigkeit erreicht haben, und dafs durch späteres Wiedereinlegen in Wasser die Festigkeit wieder auf das normale Mafs sinkt. Es folgen Besprechungen der neueren Arbeiten über das Erhärten im Meerwasser, die Magnesiafrage, das Cementprüfungswesen, die Mörtelherstellung und die Technik der Cementfabrikation. Ueberall giebt der Verfasser nicht nur einen einfachen Bericht, sondern eine durch auf eigener Erfahrung beruhende Angaben beachtenswerthe kritische Besprechung der Fortschritte in der Cementindustrie. *Bm.*

Wilhelm Michaelis. Involuta latet in alto veritas[1]). (J. N. Fuchs, 1830.) — Verfasser bekämpft die von L. Erdmenger in vorstehender Arbeit gegebene Erklärung des Erhärtungsprocesses als Krystallisationsprocefs und wiederholt die Resultate seiner eigenen Versuche und Beobachtungen, sowie Erfahrungen, durch die er zu der entgegengesetzten Ansicht kam. Nach Michaelis ist die Kieselsäure bei der Erhärtung der Cemente als eine Art mineralischer Leim anzusehen, welcher mit Kalkhydrat durch Flächenattraction, Juxtaposition, sich genau ebenso vereinigt zum erhärteten, wasserbeständigen Mörtel, wie die thierische Leimsubstanz, die präparirte Haut, mit dem Gerbstoff zum haltbaren, widerstandsfähigen Leder. Dafs die Erhärtung kein Krystallisationsprocefs ist, folgt nach Michaelis allein schon daraus, dafs das Calciumsilicat, die Grundsubstanz der Cemente, absolut unlöslich ist. Verfasser giebt noch weitere Punkte an, die für seine Ansicht über die Cementerhärtung und gegen die von Erdmenger sprechen. *Bm.*

H. Hecht. Fortschritte in der Thonwaarenindustrie[2]). — Die Arbeit enthält eine kritische Besprechung der neueren Arbeiten und eigene Erfahrungen des Verfassers auf dem Gebiete der Thonwaarenindustrie. *Bm.*

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 1243. — [2]) Daselbst, S. 727—729.

Karl Langenbeck. Chemical Considerations on the Pottery Industries of the United States[1]). — Die amerikanische Töpfereiindustrie hat sich ausschliefslich auf empirischer Grundlage entwickelt und steht auch heute kaum in Beziehung zur Chemie. Daher finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben über diesen Gegenstand. Verfasser theilt Analysen von mehreren in der Töpferei gebräuchlichen Thonarten, sowie Glasuren mit. „Red Ware", die geringste Sorte glasirter Töpferwaare, werden hergestellt aus einem verwitterten Schieferthon, welcher aus 52,54 Proc. Quarz, 8,55 Proc. Feldspath und 39,12 Proc. Thonsubstanz besteht. Die Thonsubstanz enthielt 44,86 Proc. Kieselsäure, 30,50 Proc. Thonerde, 11,71 Proc. Eisenoxyd, 1,30 Proc. Kalk, 2,17 Proc. Magnesia, 1,20 Proc. Alkalien und 8,26 Proc. gebundenes Wasser. Eine bessere Sorte wies 21,57 Proc. Quarz, 10,83 Proc. Feldspath und 67,90 Proc. Thonsubstanz auf; die Thonsubstanz war ähnlich wie die der geringeren Sorte zusammengesetzt. — „Rockingham Ware" und „Yellow Ware" ist feineres Thongeschirr (Fayence). Der zur Herstellung der Yellow Ware benutzte Thon bestand z. B. aus 19,54 Proc. Quarz, 4,28 Proc. Feldspath, 76,05 Proc. Thonsubstanz, die letztere mit 50,19 Proc. Kieselsäure, 32,87 Proc. Thonerde, 1,84 Proc. Eisenoxyd, 0,71 Proc. Titanoxyd, 0,43 Proc. Manganoxyd, 0,16 Proc. Kalk, 1,47 Proc. Magnesia, 1,82 Proc. Alkalien, 10,50 Proc. gebundenem Wasser. — „Rockingham Ware" unterscheiden sich von „Yellow Ware" nur durch ihre rothbraune, manganhaltige Glasur. Diese Glasur wird aus 110 Thln. Bleiweifs, 6,5 Thln. Braunstein, 23,3 Thln. Porcellanthon und 43,2 Thln. Feuerstein hergestellt. Zum Glasiren der „Yellow Ware" und der „Red Ware" benutzt man ähnliche, jedoch manganfreie Gemenge. Theilweise wird ihnen auch Feldspath, Quarz und Kalk zugesetzt. — Die übrigen Mittheilungen beziehen sich auf die Fundorte der Thone, sowie die Technik der Töpferei. *Bm.*

A. Bigot. Recherches sur les couleurs de grand feu[2]). — Verfasser bediente sich zu seinen Untersuchungen eines Gasofens mit Regenerator, der eine Abänderung des Seger'schen Ofens darstellt, die ausführlich beschrieben wird. In dem zweiten Abschnitte werden die Eigenschaften besprochen, die eine zur Herstellung von Töpferwaaren geeignete Masse besitzen mufs. Von besonderem Interesse ist es, dafs alle geeigneten Töpfererden Glimmer enthalten. Man kann auch durch Mischen von Thon

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 651—655 und 695—703 (1893). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 1018—1027.

mit Glimmer eine zu Töpfereizwecken geeignete Mischung herstellen. Von Bedeutung ist auch das Verhalten der Masse beim Trocknen. Es werden dann ferner die Bedeutung der Emaillen besprochen und die Farben, welche man mit Titanerde erhält; dieselben sind verschieden, je nach der Temperatur, die man anwendet, und nach der Dauer des Erwärmens. Sie ändern sich auch häufig, je nachdem die Flamme oxydirend oder reducirend ist, oder wenn fremde Metalle zugegen sind, auch wenn diese selbst keine Färbung bewirken. Auf Grund dieser Erfahrungen hat der Verfasser eine grofse Anzahl von Farbentönen hervorgebracht, von denen einige Beispiele aufgeführt werden. *Bm.*

Glinzer. Härtungsmethoden von Bausteinen, besonders das Fluatiren [1]). — Es wird dargelegt, dafs bei Härtungsverfahren der Bausteine eine völlige Porenschliefsung vermieden werden mufs, weil die Steine sonst durch den Frost leiden. Dies geschieht bei dem Verfahren von Runsome, der Thonerde-, Kalk- und Barytsalze mit Wasserglas aufträgt, und bei dem von Hartmann und Heuers durch Auftragen von alkoholischer Kalifettseifenlösung und Aluminiumacetat. Am besten wirkt das Fluatiren, d. h. Auftragen von $MgSiF_6 + 6H_2O$, oder $Al_2Si_3F_{18} + 12H_2O$ oder $MgZnSi_2F_{12} + 12H_2O$, welches dem Stein eine grofse Wetterfestigkeit giebt und auch seinen Widerstand gegen Druck und Zug sehr erhöht. *v. Lb.*

Mangan.

W. H. Greene und W. H. Wahl. Darstellung von Mangan und Manganlegirungen [2]). — Um das Metall oder die Manganlegirung kohlefrei zu haben, wird dem Rohmaterial zunächst mit Schwefelsäure das Eisen entzogen und der Rückstand durch reducirende Gase auf eine niedrige Oxydationsstufe gebracht. Dann wird mit Aluminium oder Magnesium erhitzt. *v. Lb.*

W. H. Greene und W. H. Wahl [3]) (Engl. Pat. Nr. 82, 1893) gaben Verbesserungen in der Darstellung von Mangan und von kohlefreien Manganlegirungen an. Manganerz wird durch Digeriren mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 und 3 Thln. Wasser von Eisen befreit, gewaschen und getrocknet; dann wird das Dioxyd beim Erhitzen in Petroleumgas oder Wassergas zu Monooxyd reducirt; das Monoxyd liefert nach Erhitzen in einem Tiegel

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 533—534. — [2]) Ber. **26**, Ref., 980 und D. R.-P. Nr. 70773. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 361.

mit Magnesia unter Zusatz von Aluminium und Flufsspath oder Kryolith metallisches Mangan, welches frei von Kohlenstoff ist und nur geringe Mengen von Eisen enthält. Man wendet bei der Reaction weniger als die theoretisch berechnete Menge Aluminium an, um einer Beimischung von dem letzten Metall zu entgehen. *Cr.*

F. Lynwood Garrison[1]) beschrieb den Greene-Wahl-Procefs zur Darstellung von Mangan und kohlefreien Manganlegirungen. Diese Methode ist schon vorstehend referirt. *Cr.*

O. Prelinger[2]) lieferte Beiträge zur Chemie des Mangans. Durch Elektrolyse einer concentrirten Manganchlorürlösung mit Quecksilber als Kathode entsteht ein breiiges Manganamalgam, welches nach fortgesetztem Pressen ein constant zusammengesetztes Amalgam lieferte, welches im Mittel 9,883 Proc. Mangan enthält und der Formel Mn_2Hg_5 entspricht; seine Farbe ist schiefergrau; es hält sich monatelang, fängt bei 130° an sein Quecksilber abzugeben und zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; sein specifisches Gewicht ist 12,820; in überschüssigem Quecksilber oxydirt sich das Mangan leicht, und die Mischung bedeckt sich an der Luft rasch mit Manganoxyd. — *Reines Mangan* wird durch Glühen des Amalgams in Wasserstoff als graue, poröse Masse erhalten, die weder magnetisch ist, noch sich magnetisiren läfst; von concentrirter Schwefelsäure wird dieses Mangan in der Kälte wenig angegriffen; dagegen wird es damit bei gelindem Erwärmen leicht unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in Sulfat umgebildet. Verdünnte Säuren greifen es unter Wasserstoffentwickelung lebhaft an, und mit concentrirter Salpetersäure tritt unter Feuererscheinung Explosion ein; mit Salmiaklösung entwickelt das Mangan Ammoniak und Wasserstoff. — Mangan scheidet Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismuth, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Cadmium und Zink aus ihren Lösungen ab. Die Dichte des Mangans wurde zu 7,4212 gefunden. *Cr.*

Manganlegirungen[3]), hellklingend, weifs (I), gelblich (II), untersucht von E. Priwoznik, weifs (III) (Mangan-Neusilber), untersucht von Peterson:

	I	II	III		I	II	III
Kupfer . . .	80,28	82,25	78,16	Zink	—	9,53	5,90
Mangan . .	18,13	8,22	12,00	Nickel . . .	—	—	0,45
Eisen . . .	0,96	—	3,15	Blei	—	—	0,034

[1]) Chem. News **67**, 114. — [2]) Monatsh. Chem. **14**, 353. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 181.

Diese Analysen beziehen sich auf die von Schöttler durch Reduction eines Gemenges von Manganoxyduloxyd und Kuferoxyd mit der entsprechenden Menge Kohle bei starker und anhaltender Glühhitze versuchsweise dargestellten Legirungen, welche mit Gersdorff'schem Mangankupfer verschmolzen worden sein dürften. — Gegenwärtig wird Manganmetall, Mangankupfer und Manganbronze in der Isabellenhütte bei Dillenburg (Provinz Hessen-Nassau) fabrikmäfsig erzeugt. Die Legirungen des Mangans mit Kupfer oder mit Kupfer und Zink lassen sich gut hämmern, zwischen Walzen gut strecken und eignen sich, wie Neusilber, zur Erzeugung verschiedener Hausgeräthe, Kunst- und Luxusgegenstände. *Cr.*

R. Lorenz u. Fr. Heusler[1]) berichteten über die Flüchtigkeit des Mangans. Als Resultat der Untersuchungen geht hervor, dafs das Mangan bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur als Metall flüchtig ist. Die Flüchtigkeit des Mangans, welche man bei Hochöfen und beim Giefsen von Ferromangan bemerkt, ist nicht der Mitwirkung von Kohlenoxyd zuzuschreiben; Mangankohlenoxyd liefs sich bei den Versuchen bei niederer Temperatur nicht erhalten; auch wurde diese Verbindung weder durch Einwirkung von Kohlensäure noch von Kohlenoxyd auf kohlenstoffhaltiges Mangan bei Weifsgluth erhalten. Wurde das Mangan in einem Schiffchen im Porcellanrohre in den erwähnten Gasen oder im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome erhitzt, so zeigte sich im Bereiche des Schiffchens dagegen ein schwarzer, manganhaltiger Anflug. *Cr.*

Auch S. Jordan[2]) besprach die Flüchtigkeit des Mangans. Er hat schon früher[3]) den Nachweis geführt, dafs das Mangan sich bei der in den metallurgischen Oefen herrschenden Hitze verflüchtigt; man hat öfters die Richtigkeit dieser Angabe bezweifelt; sie ist aber jetzt durch den oben erwähnten Versuch von Lorenz und Heusler[4]) bestätigt worden. *Cr.*

O. Mügge. Ueber die Krystallform eines neuen triklinen Doppelsalzes, $MnCl_2KCl + 2H_2O$, und Deformationen desselben[5]). — Beim Vermischen der concentrirten Lösungen im Verhältnifs der Formel mit einem geringen Ueberschufs des Mangansalzes entsteht $MnCl_2KCl + 2H_2O$, welches sich beim Erkalten in pfirsichblutrothen Nadeln abscheidet. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Es ist triklin, $a:b:c = 0{,}40012:1:0{,}37666$. $\alpha = 82^{\circ}59'$,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 225. — [2]) Compt. rend. **116**, 752. — [3]) JB. f. 1878, S. 1104. — [4]) Vorstehendes Referat. — [5]) Chem. Centr. **65**, 794—795.

$\beta = 112^{\circ} 41'$, $\gamma = 90^{\circ} 53'$, dicktafelig nach *b* (010). Es zeigen sich die zwei Typen: Säulen nach (001), in denen Prismenflächen herrschen, und Säulen durch die Pyramidenflächen *m* und *n*. Zwillinge sind häufiger als einfache Krystalle. Prefst man die Krystalle auf *b* liegend, so tritt dieser Fläche parallel Verschiebung auf. Zweitens lassen sich die Krystalle leicht so krümmen, dafs *b* eine Cylinderfläche wird. Auch das Zurückbiegen gelingt, wobei allerdings meist ein kleiner Wulst an der Stelle der stärksten Biegung bleibt. Diese Fähigkeit ist nicht nur als Gleiterscheinung in einer zur Kante *b* : *m* senkrechten Ebene aufzufassen, sondern es scheint auch eine Lockerung in zu *b* parallelen, dünnen Schichten stattzufinden. Mit einer Nadel lassen sich die Krystalle parallel zur Verbiegungsrichtung wie Wachs ritzen, während sie senkrecht dazu splittern. Beim Drücken auf Fläche *b* sieht man unter dem Mikroskop feine Lamellirung aufblitzen. Bezüglich der Erklärung sei auf die Originalabhandlung verwiesen [1]). *v. Lb.*

U. Antony e P. Donnini. Del solfuro manganoso [2]). — Das Mangansulfid, welches in zwei Modificationen, einer fleischfarbenen und einer grünen, vorkommt, sollte auf diese Modificationen untersucht werden. Das fleischfarbene, welches durch Fällen aus Mangansalzen in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, hat nach der Analyse die Formel Mn S, das spec. Gew. ist 3,55 bei 17°. Beim Stehen mit frisch bereitetem Schwefelammonium entsteht daraus die grüne Modification, welche dasselbe Atomverhältnifs aufweist, ihr spec. Gew. ist 3,74. *v. Lb.*

C. E. Linebarger. The hydrates of manganous sulphate [3]). — Um die Löslichkeit der Hydrate des Mangansulfats bei verschiedenen Temperaturen in Wasser zu studiren, bringt der Verfasser in eine Lösung von Mangansulfat das zu bestimmende Präparat in feingepulvertem Zustande in einen Apparat, welcher durch seine Construction gestattet, dafs, nachdem er etwa drei bis vier Stunden mit seinem Inhalt in einem Ostwald'schen Thermostaten (bei Temperaturen unter 10° wurde in Bädern von bekannter Temperatur unter Schütteln gearbeitet) erwärmt war, die klare Lösung ohne Aenderung der Temperatur abgezogen werden konnte. Aus diesem Abzuge wurden dann Proben in einem Trevor'schen Schiffchen [4]) eingedampft und gewogen. Die Resultate finden sich in nebenstehender Tabelle dargestellt.

---

[1]) Jahrb. f. Min. 1892, II, S. 91—107. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, 560—567. — [3]) Amer. Chem. J. 15, 225—248. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 468 und JB. f. 1891, S. 204.

$MnSO_4$		$+ H_2O$		$+ 2H_2O$		$+ 3H_2O$		$+ 4H_2O$		$+ 5H_2O$		$+ 6H_2O$		$+ 7H_2O$	
L.	T.	L.	T.	L.	T.	L.	T.	L.	T.	L.	T.	L.	T.	L.	T.
67,18	120°	84,98	48°	68,88	35°	54,68	5°	57,88	2,2°	58,05	0°	55,87	— 4°	50,11	— 10°
63,16	132°	86,10	53°	75,31	40°	60,56	12°	61,78	7,3°	62,41	2,5°	64,21	0°	50,24	— 10°
41,18	141°	84,33	65°	77,63	42°	63,41	16°	64,01	11°	64,22	4°	66,87	3°	50,43	— 8°
38,83	146°	82,73	72°	80,07	45°	65,12	19°	67,12	15°	66,83	7°	67,49	5°	51,53	— 5°
26,49	155°	79,13	78°	83,16	50°	66,85	25°	69,93	20°	68,05	10°	70,88	9°	51,71	— 5°
16,15	170°	75,63	90°	86.27	55°	67,38	30°	72,33	25°	72,33	15°	72,45	15°	53,61	0°
		71,27	100°			68,31	35°	74,67	30°	75,16	20°	74,35	20°	53,46	0°
		70,14	106°			70,63	40°	78,81	35,5°	78,63	25°	75,38	25°	54,83	5°
		69,78	115°			71,89	48°	79,63	40°	79,16	30°	76,24	30°	54,73	5°
		68.81	117°			72,81	53°	83,06	45°	80,88	32°	77,02	34°	56,62	7°
						73,12	57°	84,33	48°	82,04	34°	77,23	35°	59,91	10°
								86,16	52°	83,91	37°	78,41	38°	64,34	15°
								88,19	56°	84,63	40°			66,61	20°
										85,27	42°			67,14	25°
										86,16	45°			68,51	35°
										86,95	47,7°			70,33	45°
										88,89	53°			73,06	54°
										89,08	54°			72,94	58°

Zuvor sei nur noch bemerkt, dafs sich unter — 5° Heptahydrat, bei 2 bis 5° Hexahydrat, bei 10 bis 15° Pentahydrat, bei 18 bis 20° Tetrahydrat, bei langsamem Erwärmen einer Lösung, gesättigt mit Hexahydrat, von 7 auf 35° das Trihydrat, durch Eindampfen auf dem Wasserbade das Dihydrat, beim Vermischen einer Lösung von 70 Proc. Sulfat in Wasser von 47° mit dem gleichen Volumen 98proc. Alkohol das Monohydrat abscheidet. Die ungefähren Beständigkeitsgrenzen sind für das Heptahydrat — 10 bis — 5°, für das Hexahydrat — 5 bis + 8°, für das Pentahydrat 8 bis 18°, für Tetrahydrat 18 bis 30°, für Trihydrat 30 bis 40°, für Dihydrat 40 bis 57°, für Monohydrat 57 bis 117°. In der vorstehenden Tabelle bedeutet L. die Löslichkeit, d. h. die Gewichtstheile $MnSO_4$ auf 100 Thle. Wasser, und T. die Temperatur. *v. Lb.*

A. Gorgeu. Sur les oxydes de manganèse naturels (II.). Polianites et pyrolusites[1]). — Es wurde Polianit aus Platten in Böhmen und aus Giefsen, und Pyrolusit aus Platten, Volo bei Saloniki Herhausen in Nassau, Adrianopel, Ilmenau analysirt. Der Pyrolusit enthält stets durch Salpetersäure nicht extrahirbare Phosphorsäure; löst man das Mineral sogar bei einer Temperatur bis zu 90° in Salzsäure, so bleibt doch noch Phosphorsäure im Rückstande. Wird Mangan als Superoxyd bei Gegenwart von Phosphorsäure gefällt, so reifst es diese mit und der Niederschlag verhält sich dann ähnlich wie Pyrolusit. Im Vacuum geht aus dem Pyrolusit das erste Drittel Wasser weg, das zweite verliert er erst bei 280° und das dritte bei 460°. Werden die Mineralien fractionirt in Salzsäure gelöst, so zeigt der Rückstand stets die Zusammensetzung MnO_2. Salpetersäure, auch verdünnte, entzieht ihnen etwas Mangan, vielleicht in Folge der Einwirkung reducirender Stickoxyde. Obwohl die Superoxyde nicht mit Lackmus oder Alkali reagiren, sind sie doch nicht indifferent, da sie, in Wasser suspendirt, auf $1\,MnO_2$ $1^1/_4\,MnO$ aufnehmen. Die Verunreinigungen sind beim Pyrolusit Gangart, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, alkalische Erden, Alkalimetalle, Blei, Kupfer, MnO. Beim Polianit sind es dieselben, nur fehlt Arsensäure. *v. Lb.*

A. Gorgeu. Sur les oxydes de manganèse naturels (III.). Acerdèses, hausmannites, braunites[2]). — Einen Manganit (acerdèse) von Ihlfeld spricht der Verfasser auf Grund seiner Analysen und der Thatsache, dafs durch Salpetersäure nur die Hälfte Mangan in Lösung geht, als basisches manganigsaures Mangan-

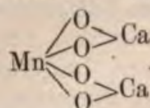
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 496—502. — [2]) Daselbst, S. 651—661.

oxydul, $MnO_2MnO.OH$, an. Im Hausmannit von Ilmenau hat er beträchtliche Mengen (1,04 bis 8,68 Proc.) Zinkoxyd gefunden und schliefst daraus für dieses Mineral die Formel MnO_2R_2O, also hier ein Gemenge von MnO_2ZnO und MnO_2MnO. Aus seinen Analysen des Braunits von Schwarzenburg und St. Marcel scheint ihm der Schlufs gerechtfertigt, dafs diesem die Formel RO_2MeO zukommt, wo R in wechselnden Mengen Mangan und Silicium, und Me überwiegend Mangan bedeutet. *v. Lb.*

A. Campbell. Improvements in Obtaining or Reforming Manganese Peroxyde for Use in Obtaining Chlorine and otherwise [1]). — Entweder wird die Mangansulfatlösung mit Soda versetzt und das Carbonat nach dem Dunlop-Verfahren behandelt, oder es wird die Lösung langsam in einen mit Natronlauge beschickten Weldonoxidiser, in den Luft eingeblasen wird, rinnen gelassen. *v. Lb.*

G. Rousseau. Sur la basicité et les fonctions de l'acide manganeux [2]). — Der Verfasser erhält beim Mischen von Manganchlorid und Kaliumchlorid anstatt $CaOMnO_2$ bei 600° $Ca(OMnO_2)_2$, bei Rothgluth aber $(CaO)_2MnO_2$. Es entsteht also bei stärker basischem Charakter des Gemisches ein Salz von der Form:



Der Verfasser bringt diese Verbindung in Analogie zu den Orthophosphorigsäureestern. Mn_2O_4 soll ebenfalls diese Constitution haben. *v. Lb.*

W. Muthmann. Eine bequeme Darstellung von Baryummanganat [3]). — 100 g Kaliumpermanganat werden mit etwas mehr als dem Aequivalent Baryumnitrat (140 g) in 1½ Liter siedenden Wassers gelöst. Dann werden Portionen von etwa 20 g Barythydrat eingetragen. Darauf wird erwärmt, bis kein Gas mehr entweicht, worauf wieder 20 g Barythydrat zugesetzt werden mit Ersatz des verdampfenden Wassers. Das mit Baryumcarbonat und Braunstein gemengte Baryummanganat wird durch Decantiren ausgewaschen. Sobald sich das Wasser roth färbt, wird abgesaugt und gewaschen, dann wird er in Wasser aufgeschwemmt, und Kohlensäure und überhitzter Wasserdampf wird eingeleitet. Nach zehn Stunden hat man eine Lösung von Baryumpermanganat,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 834 und Engl. Pat. Nr. 12426. — [2]) Compt. rend. **116**, 1060—1062. — [3]) Ber. **26**, 1016—1018.

die durch Asbest abfiltrirt wird. Durch Alkalisulfate wurden daraus Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumpermanganat gewonnen. *v. Lb.*

T. Klobb. Action de la chaleur sur le permanganate de zinc[1]. — Der Verfasser stellt ein Zinkpermanganat, $(MnO_4)_2Zn + 6H_2O$, dar, indem er eine Lösung von Baryumpermanganat mit einer solchen von Zinksulfat in genau äquivalenten Mengen vermischt, das Baryumsulfat abfiltrirt und eindampft. Die syrupförmige Flüssigkeit wird über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum eingedunstet, bis sich nadelförmige, dunkelviolette Krystalle abscheiden, die man absaugt und dann über Phosphorsäureanhydrid trocknen läfst. Wenn dieselben chloridfrei sind, halten sie sich unbegrenzt, anderenfalls entwickeln sie unter Zersetzung bald Chlor, das Krystallwasser entweicht bei 100° im Vacuum bis auf ein Molekül, welches nur bei völliger Zersetzung der Verbindung auszutreiben ist. Die Lösung verhält sich wie die des Kalisalzes. In dem Apparat von Dupré wird festgestellt, dafs beim Erhitzen auf 140° eine Zersetzung nach folgender Gleichung vorgeht: $(MnO_4)_2Zn = 2MnO_2 + ZnO + O_3$, d. h. es entwickelt sich Sauerstoff, indem Zinkmanganit als graue poröse Masse zurückbleibt. Erhitzt man das Salz, gemengt mit gepulvertem Borsäureanhydrid, im ganz trockenen Luftstrome und läfst das entwickelte rothe Gas durch viel concentrirte Schwefelsäure mit etwas Anhydrid gehen, so kann man bei Ausschlufs jeder Feuchtigkeit MnO_3 als scharlachfarbige, hygroskopische Masse erhalten. Obwohl der Körper durch Destillation gewonnen ist, glaubt der Verfasser doch merkwürdiger Weise, dafs die Verbindung als feiner Staub durch den Luftstrom in die Schwefelsäure getrieben wird. Durch Feuchtigkeit zersetzt das Mangantrioxyd sich leicht, trocken ist es aber noch bei 60° beständig. Es riecht wie Chlor. Die Analysen stimmen schlecht. *v. Lb.*

Eisen.

Th. Sch. Blair jr.[2] (D. R.-P. Nr. 65684) patentirte ein Verfahren zur Erzeugung von Metallschwamm (besonders Eisen) direct aus Erzen. Die oxydischen Erze werden zu Metallschwamm reducirt, indem man heifses, unter Druck stehendes, cyanhaltiges Gas hindurchleitet. Der Schwamm wird durch Zuleiten eines kalten, indifferenten Gases so weit gekühlt, dafs eine nachträgliche Oxydation durch Luftsauerstoff nicht mehr eintreten kann. *Cr.*

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 9, 105—109. — [2] Ref.: Ber. 26, 204.

N. Lebiedieff[1]) berichtete über die Gewinnung von Metallen aus ihren Silicaten. Die Silicate oder bei *Eisen* die Schlacken werden in Tiegeln oder Flammöfen verschmolzen, in die Masse reducirende Gase eingeleitet und nach beendigtem Procefs sowohl das Metall als auch die Schlacke aus dem Ofen abgelassen. Das Eisen wird entweder wie beim Puddeln in Form von Bällen gewonnen, oder man setzt der Charge eine entsprechende Menge Roheisen oder Ferroaluminium zu und zieht das Eisen geschmolzen ab. Wenn die kieselsaure Verbindung einige Metalle gleichzeitig enthält, werden dieselben nach und nach abgeschieden und zwar in der Reihenfolge ihrer Verwandtschaft zu Sauerstoff. *Cr.*

Entfernung von Mangan aus flüssigem Roheisen, Flufseisen oder Stahl[2]) (D. R.-P. Nr. 67978) erzielt der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein durch Zusatz von Schwefelkies. Taucht man ein Stück Schwefelkies in manganhaltiges, flüssiges Eisen, so entsteht sofort eine Schicht von Schwefelmangan auf dem Erzstück. Wenn flüssiges Eisen zu viel Mangan enthält, setzt man ihm feinkörnigen Kies hinzu, und zwar so, dafs eine möglichst vollständige Contactwirkung gesichert wird. Der Vorgang wird durch Exempel illustrirt. Das Verfahren läfst sich mit grofsem Erfolge auch bei der Erzeugung sämmtlicher Stahlsorten, besonders bei Tiegel- und Martinstahl, anwenden. *Cr.*

E. H. Saniter[3]) theilte ein neues Verfahren mit, um den im Eisen und im Stahl enthaltenen Schwefel zu entfernen. Der Schwefel wird durch Zusatz eines Gemisches von Kalk und Chlorcalcium als Schwefelcalcium abgeschieden. Wendet man Kalk allein an, tritt die Abscheidung nur langsam und unvollständig ein; dagegen ist die Reinigung schnell und vollständig, wenn zugleich Chlorcalcium anwesend ist. Von Kalk und Chlorcalcium werden auf 1 Tonne Roheisen je ca. 11 kg gebraucht; das Chlorcalcium mufs erst völlig entwässert werden, indem man es in einem Ofen auf ca. 250° erhitzt; soll gleichzeitig Silicium entfernt werden, so wendet man statt gebrannten gelöschten Kalk an. — Wenn Stahl im Converter in dieser Weise gereinigt werden soll, mufs eine sehr basische Schlacke gebildet werden: auf 1 Tonne Stahl wendet man 100 kg Kalk und 25 kg Chlorcalcium an; das letztere greift dann nicht die Oefen an. — Die Methode hat gute Resultate geliefert. *Cr.*

E. H. Saniter[4]) patentirte Verbesserungen in der Reinigung

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, Rep. 212. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 201. — [3]) Monit. scientif. [4] **7**, I, 43. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 845.

von Eisen oder Stahl von Schwefel. Die von ihm früher beschriebenen Methoden[1]) zur Reinigung von Eisen oder Stahl lassen sich auch auf anderem Wege anwenden. Das Metall kann entschwefelt werden, indem man mit Hülfe von Chlorcalcium eine basische Chloridschlacke bildet, oder beim Zusatz von einer schmelzbaren Mischung von Chlorcalcium oder Fluorcalcium und überschüssigem Kalk. — Das flüssige Eisen oder Stahl kann durch heifses, geschmolzenes Chlorcalcium und Kalk filtrirt werden, und das dabei gereinigte Metall wird dann von dem Boden abgezogen. Auch andere Methoden werden angegeben. *Cr.*

J. E. Stead[2]) besprach die Entfernung von Schwefel aus dem Eisen. Durch Versuche wurde es bewiesen, dafs beim Erhitzen von schwefelhaltigem Eisen und basischem Ferrosilicat keine schweflige Säure entsteht; wahrscheinlich nimmt die basische Schlacke den Schwefel auf. Stead kritisirt die Ansicht von Hilgenstock, nach welcher die Reaction nur durch die Einwirkung reducirender Stoffe erfolgt; weiter bespricht er das Verhalten des Schwefels im basischen und sauren Bessemerprocefs und das Hörder-Schwefelabscheidungsverfahren, welches früher von Hilgenstock angegeben worden ist. *Cr.*

J. Garnier[3]) untersuchte die Einwirkung der Elektricität auf die Kohlung des Eisens durch Cementation. Ein Kohlenstift und eine Eisenbarre mit 1 pro Mille Kohlenstoff wurden in einer widerstandsfähigen Röhre dicht an einander und gut isolirt angebracht; das Ganze wurde in horizontaler Stellung in einem Ofen erhitzt; eine Gramme'sche Maschine lieferte die Elektricität, und das Metall bildete den negativen, die Kohle den positiven Pol; nach dreistündiger Einwirkung eines Stromes von 7 Volt und 55 Amp. wurde die Eisenbarre in Wasser getaucht; die Cementation war dann ca. 10 mm tief eingedrungen, und die Oberfläche der Barre war gehärtet. Die Temperatur, welche für dieses Resultat nöthig war, war 900 bis 1000°. Wenn zwei Eisenbarren mit einem Zwischenraum von 0,01 m angebracht wurden und der Zwischenraum mit Kohlen ausgefüllt war, lieferte ein Strom von 2,5 Volt und 55 Amp. eine tief cementirte Kathode, während die Anode unverändert blieb. Der Kohlenstoff wird demnach bei einer schwachen elektromotorischen Kraft von dem positiven nach dem negativen Pol transportirt. Die Kohlung erfolgt bei ca. 1000° sehr rasch unter dem Einflufs eines sehr schwachen Stromes. *Cr.*

[1]) Engl. Pat. Nr. 8612, 8612 A. v. 1892. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 692. — [3]) Compt. rend. **116**, 1449.

N. Kjellberg[1]) stellte Schmelzversuche an zur Ermittelung des Verhaltens der Phosphorsäure im Hochofenprocefs und des Einflusses des Phosphors auf die Zusammensetzung des Roheisens. Beim Hochofenbetriebe vertheilt sich der Phosphor eines Erzes zwischen Roheisen und Schlacke in einem Verhältnifs, das von dem Phosphorgehalt, der Ofentemperatur und der sauren oder basischen Natur der Beschickung abhängt: niedrige Temperatur und basische Beschickung erniedrigt den Phosphorgehalt des Roheisens. Um die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen phosphorische Eisenerze von Grängesberg und Gellivara mit 0,2 bis 3,6 Proc. Phosphor und 51 bis 69 Proc. Eisen am besten verhüttet werden können, wurden unter verschiedenen Bedingungen Probeschmelzen, jedesmal mit 4 Tonnen Erz, angestellt. Bei einem Phosphorgehalt der Erze unter 1,25 Proc. verhinderte weder niedrige Ofentemperatur noch geringere Silicirung der Schlacke den Uebergang des gröfsten Theiles des Phosphors in das Roheisen; dieses enthält 90 bis 95 Proc., die Schlacke 5 bis 10 Proc. des Phosphors. Bei gröfserem Phosphorgehalt geht etwas mehr in die Schlacke über. Der Einflufs niedriger Temperatur und basischer Beschickung vermindert die in das Roheisen übergehende Phosphormenge um so mehr, je phosphorreicher das Erz ist. Eine Verflüchtigung von Phosphor aus dem Hochofen scheint nicht stattzufinden. Der Kohlenstoffgehalt des Roheisens sinkt mit zunehmendem Phosphorgehalt: dieser Einflufs des Phosphors tritt erst bei Gehalten über 3 Proc. des Roheisens hervor. Auch der Siliciumgehalt wird durch Phosphor vermindert. Roheisen mit mehr als 4 Proc. Phosphor enthält gewöhnlich nicht mehr Silicium als Stahl. Um Roheisen für das basische Martin-Verfahren mit nicht mehr als 0,6 Proc. Phosphor zu erblasen, mufs man Erze mit höchstens 0,4 Proc. anwenden, für Giefserei-Roheisenerze mit höchstens 0,6 Proc., für Thomasroheisen mit wenigstens 2 Proc. Phosphor müssen die Erze mindestens 1,6 Proc. enthalten. *Cr.*

William R. Webster[2]) veröffentlichte Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Charakter des Stahles. Die Versuche wurden mit 500 Proben basischem Bessemer- und basischem Martinstahl der Pottstown Iron-Company angestellt; der Kohlenstoffgehalt variirte von 0,07 bis 0,18 Proc. Die Resultate sind in Diagrammen angegeben. — Reines Eisen ohne Kohlenstoff, Mangan oder

---

[1]) Chem. Centr. **64**, I, 671. — [2]) Daselbst II, 628, nach Transact. Am. Inst. Min. Eng. 1892 und Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **41**, 372.

Phosphor gab eine Festigkeit von 26,7 kg pro 1 cmm; auf 0,01 Proc. Kohlenstoff beträgt die Festigkeitszunahme 0,56 kg pro 1 cmm. Phosphor beeinflufst kohlenstoffreichen Stahl mehr als kohlenstoffarmen. Uebrigens wird auf die Originalabhandlung hingewiesen, in der weitere Tabellen und Diagramme über die Festigkeitszunahme der basischen Bessemerstahlsorten mit 0,07 bis 0,17 Proc. Kohlenstoff, 0,11 bis 0,65 Proc. Mangan und 0,005 bis 0,1 Proc. Phosphor und über den Einflufs der Dicke Aufschlufs geben. *Cr.*

A. Ledebur. Ueber Manganstahl[1]). — Der Verfasser weist auf die merkwürdige Thatsache hin, dafs bei dem Manganstahl die Zähigkeit in bedeutendem Mafse steigt, wenn sein Mangangehalt über 8 Proc. anwächst, während man früher glaubte, dafs eine Manganbeimengung über 3 Proc. schädlich für die Eigenschaften des Stahles sei. Fast noch merkwürdiger erscheint die Thatsache, dafs diese guten Eigenschaften erst auftreten, wenn man die Gufsstücke weifsglühend mit Wasser ablöscht. Beim Härten bekommt er nicht leicht Risse, das Erhitzen zum Zwecke des Schmiedens mufs jedoch vorsichtig und langsam geschehen, da sonst Risse im Inneren auftreten. Sonst zeigt er dieselben Eigenschaften wie Kohlenstoffstahl. Seiner Einführung im Handel steht die Preiserhöhung um 25 Mk. pro Tonne bei einem 15 proc. Mangangehalt entgegen. *v. Lb.*

P. Gladky. Der Sauerstoff als zufällige Ursache der schlechten Qualität von Schmiedeeisen[2]). — Gewöhnlich nimmt man an, dafs schon die geringsten Beimengungen fremder Körper zum Eisen den Werth desselben bedeutend herabsetzen, was durch die Praxis nicht immer bestätigt wird. Trotzdem hat man sehr häufig übersehen, welche wichtige Bedeutung der Sauerstoffgehalt oft für die Beurtheilung des Eisens hat. Nach der Annahme des Verfassers wirken ähnliche Elemente, wie z. B. Arsen und Phosphor, auch in ähnlicher Weise auf das Eisen; also auch Sauerstoff ähnlich wie Schwefel. Sauerstoff und Schwefel wirken aber als Eisenoxydul bezw. Schwefeleisen, weshalb auch geringen Mengen Sauerstoff und Schwefel beträchtliche Mengen Eisenoxydul bezw. Schwefeleisen entsprechen und so schon geringen Mengen von Sauerstoff bezw. Schwefel im Eisen ein so schädlicher Einflufs zuzuschreiben ist. Untersuchungen von uralischem Schweifseisen bestätigten in der That, dafs zwischen den schlechten Eigenschaften des Eisens und seinem Sauerstoffgehalt ein Zusammen-

[1]) Stahl u. Eisen 13, 504—507. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 544; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 31—34; Russ. Berg. J. 2, 72—81.

hang besteht. Eine wichtige Rolle spielt dabei auch die Vertheilung des Eisenoxyduls im Eisen, die von der Art der Bearbeitung abhängig ist. Aufserdem ist noch oft die Summe von Sauerstoff und Schwefel zu berücksichtigen, da sich die schlechten Wirkungen derselben im Eisen gemeinsam äufsern können. *Mt.*

T. W. Hogg[1]) besprach den Einflufs von Aluminium auf den Kohlenstoff in Eisenkohlenstofflegirungen und das specifische Gewicht des reinen Ferroaluminiums. Ein schwedisches Gufseisen, welches fast allen Kohlenstoff als Graphit enthielt, lieferte beim Schmelzen mit Aluminium eine Legirung, welche 11,30 Proc. Aluminium, 0,51 Proc. Silicium, 3,14 Proc. gebundenen und Spuren von graphitischem Kohlenstoff enthielt. Eine 18 Proc. Aluminium enthaltende Legirung mit Stahl nahm durch wiederholte Kohlung nur 3 Proc. Kohlenstoff auf, von welchen 2,8 Proc. gebunden, 0,2 Proc. graphitisch waren. Eine Legirung, welche 89,9 Proc. Eisen, 0,11 Proc. Kohlenstoff, 0,065 Proc. Silicium, 0,010 Proc. Schwefel, 0,037 Proc. Phosphor, 9,62 Proc. Aluminium und Spuren von Mangan enthielt, hatte die Dichte 6,99, während eine andere mit 79,86 Proc. Eisen, 0,07 Proc. Kohlenstoff, 0,04 Proc. Silicium, 0,03 Proc. Phosphor, 20 Proc. Aluminium und Spuren von Mangan und Schwefel die Dichte 6,31 besafs; die berechneten Dichten sind 6,54 bis 6,65 resp. 5,59 bis 5,69. Demnach findet beim Legiren der zwei Metalle eine Contraction statt. *Cr.*

W. H. Greene und W. H. Wahl[2]) (Engl. Pat. Nr. 2066 von 1893) beschrieben einen verbesserten Procefs zur Darstellung von Legirungen. Um der Gegenwart von Kohlenstoff in den Legirungen zu entgehen, werden diese durch Erhitzen von einem Silicid des einen Metalles mit dem Oxyd eines anderen in Gegenwart von Kalk oder Magnesia gewonnen; man erhält dann ein schmelzbares Silicat von Kalk oder Magnesia und eine Legirung; besonders eignet sich dieser Procefs, um gröfsere Mengen von Mangan in Stahl ohne eine entsprechende Menge Kohlenstoff einzuführen. *Cr.*

Nach H. Pidot[3]) (D. R.-P. Nr. 67101) bildet Eisen mit Kupfer Legirungen, Eisensilber und Ferrobronze genannt. Gufseisenabfälle, Späne u. dgl. werden in ein Salzsäurebad eingetaucht, durch welches ein Kohlensäurestrom geleitet wird, um die Bildung von bestimmten Eisenchlorüren und -chloriden zu verhindern.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 239. — [2]) Daselbst, S. 361. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 182; Chem. Soc. Ind. J. 12, 47.

Hierauf wird ein Dampfstrahl durch das Bad getrieben, die Flüssigkeit abgelassen, die Rückstände getrocknet und mit anderen Metallen legirt. Zur Herstellung des sog. Eisensilbers werden Kupfer, Zink und Eisen in etwa folgenden Verhältnissen legirt: Kupfer 40 Proc., Zink 25 Proc., Eisen, wie oben beschrieben vorbereitet, 35 Proc. Wenn Kupfer oder Kupfer und Zink mit dem Eisen legirt werden sollen, mufs das Verfahren dahin abgeändert werden, dafs man Kupfer bezw. Kupfer und Zink oder Messing dem Eisen zusetzt, während sich letzteres in dem Salzsäurebade befindet. *Cr.*

E. F. Wood[1]) stellt Legirungen von Eisen und Nickel dar, indem Nickeloxyd oder leichter reducirbares, nickeloxydhaltendes Nickelerz fein gepulvert, mit 3 Thln. Kohlenpulver vermischt und unter Zusatz von einem Bindemittel, z. B. Theer oder Wasserglas, zu festen Ziegeln geprefst, getrocknet bezw. schwach geglüht wird. Von diesen Ziegeln werden die Zusätze gemacht, je nach dem gewünschten Nickelgehalt des fertigen Productes, unter Zuzählung von ca. 10 Proc. für die Verschlackung. Im Flammofen werden sie auf die Sohle gebracht und das Roheisen auf dieselben gelegt. Im Uebrigen wird der Satz wie gewöhnlich behandelt und zu Ende geführt. Das schmelzende Roheisen bringt die Nickelziegel auf die zur Reduction nöthige Temperatur; das Nickel wird in dem Eisen aufgelöst, und es entsteht allmählich eine gleichmäfsige Mischung. *Cr.*

R. A. Hadfield. Die Legirungen von Eisen und Chrom[2]). — Die Herstellung und die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Chromeisenlegirungen werden ausführlich besprochen, nachdem zuvor in einer lehrreichen Einleitung eine Uebersicht über die Geschichte des Chroms und seiner Eisenlegirungen, sowie über deren industrielle Darstellung in den verschiedenen Industriestaaten gegeben worden ist. *H.*

Th. Poleck und Bruno Grützner[3]) berichteten über eine krystallisirte Eisen-Wolframlegirung. Die untersuchte Legirung stammte aus der Biermann'schen Metallindustrie in Hannover und enthielt 80 Proc. Wolfram; sie war auf elektrolytischem Wege dargestellt. Die Herstellungskosten waren aber zu hoch für eine Verwerthung derselben in der Industrie. Das Eisen-Wolfram war von ausgezeichnet krystallinischem Gefüge, mit einzelnen Drusenräumen durchsetzt, in denen sich sehr kleine, aber gut ausgebildete Krystalle erkennen liefsen; die Krystalle besafsen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 13. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, 281, 643. — [3]) Ber. 26, 35.

silbergraue Farbe, einen grofsen Glanz, grofse Härte und hohes specifisches Gewicht. Nach Hintze und Milch stellen sie flache trigonale Prismen mit Basis dar: Prismenwinkel 60°, Neigung vom Prisma zur Basis 90°, jedenfalls hexagonal. Die Krystalle ritzen Topas und besitzen ungefähr dieselbe Härte wie der Korund. Zur Analyse der Legirung führte das Aufschliefsen mit der zehnfachen Menge von Natrium-Kaliumcarbonat zu befriedigenden Resultaten. Durch Behandeln der Schmelze mit Wasser löst sich das Alkaliwolframat auf, während Eisen zurückbleibt. Die Krystalle enthielten 13,07 Proc. Eisen und 86,40 Proc. Wolfram, der Formel $FeWo_2$ entsprechend; die Hauptmasse der Legirung enthielt 15,94 Proc. Eisen, 78,73 Proc. Wolfram und 5,03 Proc. Kohlenstoff, ziemlich genau der Formel $Wo_3Fe_2C_3$ entsprechend. *Cr.*

J. Parvy. Des Spectrum des Eisens und das periodische Gesetz[1]. — Parvy untersuchte das Spectrum des (manganhaltigen) Eisens. Bei niederen Temperaturen war fast nur ein reines Manganspectrum zu beobachten, in höheren tauchten neben den Manganlinien einige unbekannte Linien auf, und nur in der höchsten Hitze zeigte sich das vollständige Eisenspectrum. Er schliefst aus diesen Beobachtungen, dafs Eisen noch ein sehr zusammengesetzter Stoff und kein Element ist, was für das von ihm benutzte Eisen wohl zutreffen mag, damit aber für das chemische Element Eisen durchaus noch nicht erwiesen sein dürfte. *R.*

Guntz u. Särnström[2]) besprachen die Wirkung des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Eisen und Mangan. Kohlenoxyd wird durch Eisenschwamm bei etwa 500° nach der Gleichung $Fe + CO = FeO + C$ zerlegt; in analoger Weise zerlegt schwammförmiges Mangan Kohlenoxyd bei 400°. Die Reaction ist bei sehr hoher Temperatur umgekehrt. Aus früheren Versuchen wird geschlossen, dafs im Hochofen die Kohlenstoffabscheidung nach der Formel $2Fe + 3CO = Fe_2O_3 + 3C$ oder besser $3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$ stattfindet, da metallisches Eisen in diesem Theile des Hochofens noch nicht vorhanden sein kann. *Cr.*

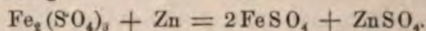
S. Weinwurm. Ueber die Ursache der Bildung von Eisenrost[3]. — Schienenunterlagsplatten, die einer österreichischen Bahnverwaltung geliefert wurden, zeigten schon nach kurzer Zeit eine auffallend hohe Rostbildung. Um die Ursache davon aufzuklären, wurde sowohl der gebildete Eisenrost, als auch das Eisen der Platten untersucht. Die Analysen ergaben einen Gehalt von

[1]) Nature 45, 253—255; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 17, 748. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 729. — [3]) Chemikerzeit. 17, 100—101.

0,51 Proc. Schwefel und 1,65 Proc. Kieselsäure im Eisenrost und 1,08 Proc. Schwefel im ursprünglichen Eisen. Die schnelle Rostbildung dürfte somit durch den hohen Schwefelgehalt des Eisens hervorgerufen werden. *Mt.*

Stephen H. Emmens. The constitution of magnetic oxides [1]. — Aus der Thatsache, dafs geschmolzenes Nickel beim Granuliren im Wasser zuweilen explosionsartige Erscheinungen hervorruft, schliefst der Verfasser, dafs dem Metall ein Oxyd beigemengt sei, das den aus dem Wasser durch das Metall frei gemachten Wasserstoff entzündet. In einer Reihe etwas kühner Ideenverbindungen kommt der Verfasser dann auf die Möglichkeit, dem Eisenoxyduloxyd die Formel O=Fe=Fe=O zu geben, und benutzt dessen magnetische Eigenschaften dabei als Beweismittel. *v. Lb.*

L. Storch. Die Reduction von Eisenoxydlösungen und die Aufschliefsung von geglühtem Eisenoxyd [2]. — Ferrisulfat wird durch Zink und Schwefelsäure reducirt. Diese Reduction erfolgt wahrscheinlich nicht durch nascirenden Wasserstoff, sondern direct nach der Gleichung:



$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4.$$

Würde das Zink eine gröfsere Tendenz zeigen, in die Lösung einzutreten, ohne Wasserstoff frei zu machen, so müfste die Reaction schneller erfolgen. Verfasser versuchte deshalb, Ferrisulfat in der Kälte und Wärme durch Zink, durch Zinkamalgam und durch Zink und Platin zu reduciren. Immer war dazu ein sehr beträchtlicher Ueberschufs von Zink erforderlich, und die Reaction erfolgte nur sehr langsam. Kupfer bewirkt die Reduction viel rascher, zumal wenn es in Form eines dünnen Drahtes verwendet wird. Vor dem Titriren hat man die Lösung vom Kupferdraht abzugiefsen und letzteren abzuwaschen. Die blaue Färbung der Lösung wirkt beim Titriren mit Permanganat nicht störend. — Geglühtes Eisenoxyd wird am besten aufgeschlossen, indem man es im Glaskolben mit 40 proc. Schwefelsäure erwärmt. *Mt.*

G. Rousseau. Action de la vapeur d'eau sur le perchlorure de fer [3]. — Im Einschmelzrohre erhitzte concentrirte Ferrichloridlösung giebt bei 150 bis 200° $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6 + 3H_2O$, bei 200 bis 300° $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6$, über 300° $(Fe_2O_3)_3Fe_2Cl_6$. Um in der Temperatur höher gehen zu können, erhitzte Rousseau Ferrichlorid zum Verdampfen und liefs die Dämpfe mit wasserdampfhaltiger Kohlensäure durch einen auf die gewünschte Reactions-

---

[1]) Chem. News 67, 42. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 876; Ber. Oest. Ges. J. Förd. d. Chem. Ind. 15, 9—13. — [3]) Compt. rend. 116, 188—190.

temperatur erhitzten Theil eines Verbrennungsrohres streichen. Die obigen Temperaturen lieferten dieselben Resultate, wie angegeben. Ueber 400° erhielt man bei Ueberschufs von Ferrichlorid nur Fe_2Cl_6, bei Ueberschufs von Wasserdampf aber Hämatit. *v. Lb.*

Odin T. Christensen. Einige Reactionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen. — Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Eisenchlorid vergl. S. 411. *Bdl.*

C. Lenormand et H. Moissan. Sur un chlorobromure de fer[1]). — Durch Einwirken von überschüssigem Brom auf 1 Mol. wasserfreies Ferrochlorid im Einschmelzrohre bei 100° entsteht eine Verbindung $FeCl_2Br$. Es sind braune Krystalle, die das Licht grün reflectiren. Die Verbindung ist hygroskopisch, löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, nicht aber in Schwefelkohlenstoff. Beim Vermischen einer ganz neutralen Lösung von Ferrochlorid mit Brom entsteht nach achttägigem Stehen ebenfalls $FeCl_2Br$. *v. Lb.*

Josef Loczka. Beiträge zur Kenntnifs der chemischen Constitution des Pyrits[2]). — Beim Kochen von Ferrisulfat und einigen anderen Ferriverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine weifse, pulverartige Verbindung, dagegen mit Ferroverbindungen oder Eisenmetall oder Pyrit dünne rhombische Tafeln vom Winkel 92°, deren krystallographische Identität bei verschiedener Herkunft nicht sichergestellt werden kann. Die Formel ist stets als $Fe_2(SO_4)_3$ für die Tafeln gefunden worden. Deshalb schreibt der Verfasser dem Pyrit die Formel einer Ferroverbindung zu, d. h. $Fe\langle{}^{S}_{S}|$. *v. Lb.*

J. Meunier. Ueber die sog. Graufärbung des Zuckers[3]). — Eine solche wurde in hohem Grade bei einem mit Trockenfäule zu verarbeitenden Rübenmaterial beobachtet. Im Safte wurde die Anwesenheit von Schwefelalkalien nachgewiesen, und da in demselben stets auch Eisenverbindungen enthalten sind, wird jene Färbung der Gegenwart eines Sulfosalzes, *Schwefeleisen-Schwefelkalium*, zugeschrieben. Das analoge Schwefeleisen-Schwefelnatrium ist in der Sodaindustrie als färbender Körper bekannt. Durch verdünnte Essigsäure wird das Sulfosalz und damit auch die Graufärbung des Zuckers zerstört. Ebenso wird es durch einen Luftstrom zerstört, den man durch den warmem Zuckersaft prefst. *Tf.*

---

[1]) Compt. rend. **116**, 820—823. — [2]) Chem. Centr. **64**, II, 387. — [3]) D. deutsche Zuckerind. **20**, 1743; Ref.: Dingl. pol. J. **299**, 118.

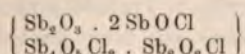
G. J. Fowler. On nitride of iron [1]). — Stickstoffeisen wird am besten folgendermafsen dargestellt. Man erhitzt Eisenoxydhydrat in einem Glasrohre im Wasserstoffstrome bis zu constantem Gewicht, indem man dafür sorgt, dafs keine Luft beim Wägen an das Eisen kommt. Das so reducirte Eisen erhitzt man dann in einem lebhaften Strome von Ammoniakgas bis wieder zu constantem Gewicht. Die Analyse giebt das Atomverhältnifs Fe_2N. Es ist ein graues Pulver, etwa wie reducirtes Eisen. Bei der Herstellung mufs eine Temperatur etwas unter der des schmelzenden Bleies eingehalten werden. Durch Säuren wird es in Ferrosalze und Ammonsalze zerlegt, durch Wasserstoff wird es in der Hitze in Ammoniak und Eisen verwandelt. Der Verfasser schreibt ihm die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{Fe}{Fe}{>}N{-}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Fe}{Fe}$ zu. *v. Lb.*

Hans Schulze. Eine Bemerkung zur Eisenrhodanidreaction [2]). — Die scharfe Reaction von Rhodansalzen auf Ferrisalze gelingt in manchen Fällen nur nach Zusatz von viel freier Säure. So giebt schon Fresenius an, dafs in Ferrisalzlösungen, welche mit Natriumacetat versetzt worden und durch das entstandene essigsaure Eisenoxyd roth gefärbt sind, die Reaction erst nach Zusatz von viel Salzsäure zu Stande kommt. Ebenso verhalten sich Lösungen des basischen Eisenchlorids, die dargestellt werden durch Digestion von verdünntem Eisenchlorid mit Eisenhydroxyd oder durch Versetzen einer Eisenchloridlösung mit Ammoniumcarbonat, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst. Säurefreie, stark verdünnte Ferrisalzlösungen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, concentrirtere Lösungen beim Erhitzen unempfindlich gegen Rhodanidlösungen. Es beruht dies auf dem Zerfall, den die Eisensalzlösungen durch den Einflufs der Zeit, der Verdünnung und der erhöhten Temperatur erfahren, indem schliefslich die Lösung die Graham'sche Modification des löslichen Eisenhydroxyds enthält, das erst durch Zufügung von Säure zersetzt werden mufs, damit die Rhodanidreaction gelingen kann. *Hz.*

Gustav Sebor. Studien über das Antimonblau [3]). — Das „Antimonblau", welches zuerst im Jahre 1871 von Röttger und ein Jahr später von Kraus studirt wurde, ist, wie Verfasser fand, ein Product der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Bei der Darstellung des „Antimonblaus" nach der Methode von

[1]) Chem. News **68**, 152—153. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 2. — [3]) Ref.: Chemikerzeit. Rep. **17**, 174.

Kraus werden die Theilchen des weifsen Niederschlages der Flüssigkeit blau und fallen darauf zu Boden. Bei dem Versuche, dieses Blau bei Luftabschlufs zu fällen, erhielt Verfasser einen weifsen Niederschlag, der, wie das Berlinerblau, erst an der Luft sich bläute. Bei den Versuchen, mit oxydirenden Körpern auf das Gemisch der Lösungen von Antimonchlorür und gelbem Blutlaugensalz einzuwirken, zeigten sich das Kaliumchlorat und die Salpetersäure am besten geeignet. Verfasser suchte ein neues, schnelles und so viel als möglich technisch verwendbares Verfahren zur Darstellung des Antimonblaus zu finden. Er verfuhr wie folgt: Zu der mäfsig verdünnten, über Asbest oder gestofsenes Glas filtrirten Lösung von Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure mischt man unter Kochen eine concentrirte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, setzt zu dem Gemisch etwas Kaliumchlorat oder einige Tropfen Salpetersäure, mischt darauf gründlich und kocht. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter bei 100° C. getrocknet. Auf diese Weise wird ein tiefblaues Product erhalten, das durch seinen violetten Glanz alle bisherigen Antimonblaue übertrifft. Die ganze Operation erfordert nur kurze Zeit. Das Antimonblau kann auch mit rothem Blutlaugensalz hergestellt werden. Verfasser erhielt noch ein anderes *helleres* Antimonblau, indem er die Lösungen von Antimonchlorür und gelbem Blutlaugensalz ohne Rücksicht auf deren Concentration mischte und zugleich mit einem grofsen Ueberschufs an Wasser versetzte. Das auf diese Weise erzielte hellere Antimonblau besafs eine sehr complicirte Zusammensetzung, da es nicht nur Eisen- und Antimonoxyd, sondern auch in fein vertheiltem Zustande basisches Antimonchlorür und noch basischere Chlorüre, wie



$$\left\{ \begin{array}{l} Sb_2O_3 \,.\, 2\,SbOCl \\ Sb_4O_5Cl_2 \,.\, Sb_2O_2Cl \end{array} \right\}$$

enthält. In einem möglichst reinen Antimonblau wurde gefunden:

30,280	Proc.	Eisen	0,712	Proc.	Chlor
2,422	„	Antimon	0,323	„	Sauerstoff
5,828	„	Wasser	60,435	„	Cyan (Differenz)

Das vom Verfasser dargestellte Antimonblau ist unlöslich in kalter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Durch Kochen mit Schwefel- oder Salzsäure wird es unter Entwickelung von Cyanwasserstoff zersetzt. In heifser Salpetersäure löst es sich nicht, wird jedoch graugrün. Von verdünnter Natron- oder Kalilauge, sowie von Ammoniak wird es in der Kälte nicht angegriffen, dagegen in der Wärme zersetzt. Zum Unterschiede von Berlinerblau wird es

selbst beim Kochen mit einer Lösung von Ammoniumoxalat oder -tartrat nicht gelöst. *Bm.*

Aus dem Laboratorium der Petersburger Anstalt für Herstellung russischer Staatspapiere theilt M. Tichwinsky[1]) eine Untersuchung über Elektrolyse des Eisenvitriols zwischen Eisenelektroden mit. Die nach längerer Dauer der Elektrolyse besonders im Dunkeln eintretenden Veränderungen der Lösung, die sich in der tiefer grünen Farbe, im Auftreten eines grünen, schleimigen Niederschlages bei Belichtung und in einer Steigerung der zur Eisenabscheidung nothwendigen Potentialdifferenz (um 0,3 Volt) zeigen, beruhen auf der Bildung einer Lösung von basischem Salz, $FeO \, . \, FeSO_4$, aus dem sich Oxydulhydrat abscheidet. Wird die Lösung durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, so bleibt das Verhältnifs von Eisen und Schwefelsäure constant, ($2 Fe : SO_4$), woraus der Verfasser die Existenz einer festen Verbindung folgert. *St.*

E. Hermite und A. Dubosc[2]) beschreiben ein Verfahren und einen Apparat zur Fabrikation von Eisenoxydsalzen. Eine Ferrosulfatlösung, die etwas Ferro-, Natrium-, Kalium-, Calcium-, Vanadindi- oder besonders Magnesiumchlorid enthält, wird zwischen Eisenplatten, die mit Platinblechen abwechseln, elektrolysirt. Es entsteht basisches Oxydsulfat und auf Zusatz von 1 Aeq. Schwefelsäure vor oder nach der Elektrolyse Oxydsulfat, das zur Herstellung von trockenem Blutdünger benutzt werden kann. Hält man die Eisenlösung gesättigt und läfst sie circuliren, so gewinnt man je nach der Stromdichte und der Dauer der Einwirkung die in der Färberei als Rost, Sulfonitrat und Eisenpersulfat bekannten Beizen. *Ps.*

Louis Emile Martin. Perfectionnements dans la production du sulfate de fer[3]). — In eine Anzahl geschlossener, beweglicher, die Elektricität nicht leitender Recipienten wird eine siedende Lösung von Baryumsulfid oder Strontiumsulfid und eine Mischung von Kupfer und Eisen gefüllt. Da hinein wird ein Paar polirter Platten von Eisen und Kupfer getaucht, welche durch einen Kupferdraht verbunden sind. Man erwärmt etwa eine Stunde auf 40 bis 50° und läfst 24 Stunden erkalten. Man decantirt die Flüssigkeit durch ein Haarsieb. Der Rückstand ist Metallsulfid und Schwefel. Derselbe wird zur Bildung des Sul-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, I, 311—315; Ref.: Ber. **26**, 762; Ann. Phys. Beibl. **18**, 1060. — [2]) Engl. Pat. Nr. 10281 v. 30. Mai 1892; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 452. — [3]) Monit. scientif. **7**, Br. 89 u. Franz. Pat. Nr. 221953.

fats geröstet und dann methodisch heifs ausgelaugt. Das Kupfer wird mit Eisen präcipitirt. *v. Lb.*

C. Dreyfus. Improvements in the Manufacture of Protosulphate and Persulphate of Iron [1]). — Es wird zur Ferrosulfatdarstellung die theerige Schwefelsäure, die von der Petroleumreinigung abfällt, und das bei der Anilinfabrikation abfallende Eisen, für die Ferrisulfatdarstellung aber die bei der Behandlung des Benzols, Glycerins oder der Baumwolle abfallende Schwefelsäure verwendet. *v. Lb.*

A. et P. Buisine. Emploi de sulfate ferrique comme désinfectant et antiseptique [2]). — Aufser zu der früher beschriebenen Reinigung von Abwässern kann Ferrisulfat auch sonst als brauchbares Desinfectionsmittel verwendet werden. Es bildet nämlich mit organischen Stoffen unlösliche Verbindungen und schützt sie so vor Fäulnifs. Es ist billiger und wirksamer als Chlorkalk und hat vor diesem aufserdem noch den Vorzug der Geruchlosigkeit und der unbegrenzten Haltbarkeit. Man erhält es in wasserfreier Form durch Schwefelsäure aus Kiesabbränden. Beim Vermischen mit Wasser ist es erst plastisch und kann zu Briquetts geformt werden; nach kurzer Zeit aber erstarrt es wie Gyps. Den Briquetts können noch andere Desinfectionsmittel beigemengt werden. *v. Lb.*

E. A. Schneider. Ueber phosphorsaures Eisenoxyd [3]). — Um colloidales, phosphorsaures Eisenoxyd zu erhalten, trägt der Verfasser dreibasisch phosphorsaures Calcium in Eisenchloridlösung ein, so lange es aufgenommen wird. Die Dialyse ist erfolglos. Die Substanz ist eine braungelbe Gallert. Sie löst sich in Ammoniak völlig klar mit braunrother Farbe. Beim Fällen mit Kalilauge bleibt 1,25 Proc. Phosphorsäure im gründlich ausgewaschenen Niederschlage. In einer Lösung von humussaurem Ammon löst es sich ziemlich beträchtlich, was für die Landwirthschaft wegen des Zurückgehens des Superphosphats im Ackerboden von Bedeutung ist. In Ferrisulfat löst es sich völlig und wird aus concentrirter Lösung sowohl beim Kochen, wie auch beim Verdünnen quantitativ ausgefällt. *v. Lb.*

Nickel, Kobalt.

J. de Coppet [4]) (D. R.-P. Nr. 64916) berichtete über Darstellung von Nickel und Kobalt unter Gewinnung von Kupfer als

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 690 u. Engl. Pat. Nr. 14665. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 468—476. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 84—87. — [4]) Ber. **26**, Ref., 65.

Nebenproduct. Nach oxydirender und chlorirender Röstung des die genannten Metalle enthaltenden Steines werden die Sulfate oder Chloride mit stark verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ausgelaugt; die zurückbleibenden Oxyde von Kobalt und Nickel werden dann zu Metall reducirt und mit der durch die Auslaugung gewonnenen Kupferlösung in der Kälte behandelt, wobei Kupfer als Cementkupfer ausfällt, während Kobalt in Lösung geht. Der unlösliche Rest wird nochmals mit der Kupferlösung in der Wärme behandelt, wodurch Nickel gelöst und Cementkupfer ausgeschieden wird. *Cr.*

J. de Coppet[1]) (Engl. Pat. Nr. 4997, 1892) berichtete über Verbesserungen in der Behandlung von nickelhaltigen Erzen, um die in diesen enthaltenen Metalle Kupfer, Nickel und Kobalt zu trennen. Nach Entfernung des Eisens wird die Masse zerstofsen und im Reverberofen geröstet, um Sulfate und Oxyde zu bilden; beim Zusatz von Chloriden können auch die Chloride der erwähnten Metalle erhalten werden; dann wird das Product mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, um so viel Kupfer zu lösen, dafs es der Nickel- und Kobaltmenge äquivalent ist; das ungelöste wird getrocknet und dann durch reducirende Mittel in metallisches Nickel und Kobalt umgewandelt; die Kupferlösung wird mit den reducirten, fein getheilten Metallen bei niedriger Temperatur behandelt; dabei wirkt nur Kobalt, indem es in Lösung geht, während Kupfer ausgeschieden wird; das Residuum von Kupfer und Nickel wird dann mit Kupferlösung in der Hitze behandelt, wobei Nickel in Lösung geht, während mehr Kupfer ausgefällt wird; man hat dann aufser metallischem Kupfer eine Lösung von Kobaltsulfat und eine von Nickelsulfat. Diese Sulfate werden nach Krystallisation in einer oder anderer Weise reducirt. *Cr.*

W. P. Thompson[2]) (Engl. Pat. Nr. 11581, 1893) berichtete über Fortschritte in der Darstellung von Nickel aus Nickel- und Kupfererzen. Die Erze oder nickelhaltigen Verbindungen werden mit Nitraten oder Carbonaten von Alkalimetallen oder Mischungen von beiden geschmolzen, wobei Nickelsulfid gebildet wird, welches seines höheren specifischen Gewichtes wegen zu Boden sinkt, während die Kupfer-, Eisen- oder anderen Metallverbindungen oben bleiben und entfernt werden. Das nickelhaltige Product wird wieder mit denselben Flufsmitteln geschmolzen, bis ein für Handelszwecke reines Sulfid erhalten worden ist. *Cr.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 274. — [2]) Daselbst, S. 1041.

H. L. Herrenschmidt[1]) (D. R.-P. Nr. 68559) unterwirft zur Nickelgewinnung die gerösteten Erze einem regelrechten Auslaugen, so dafs man Sulfatflüssigkeit erhält, welche eine Dichtigkeit von circa 12° B. besitzt und Nickel, Kupfer und Eisen enthält; durch Zusatz von einer Chloridlösung, am besten von Calciumchlorid, werden die Sulfate in Chloride umgewandelt. Hat man nur eine Sulfatflüssigkeit, so geschieht die Fällung des in der Lösung enthaltenen Eisens mittelst Kupfercarbonat. Die filtrirte Flüssigkeit enthält dann Kupfer und Nickel. Hat man eine Chloridflüssigkeit, so setzt man Kupfercarbonat zu, bringt die Flüssigkeit zum Sieden, wobei Eisen ausgeschieden wird. Das Nickel wird von dem Kupfer als Nickeloxydul oder Nickelcarbonat getrennt. Wenn man zuletzt nur eine nickelchloridhaltige Flüssigkeit besitzt, wird diese a) durch Verdampfung und Calcination, wodurch man Nickeloxyd und Salzsäure erhält, oder b) durch Fällung mit Kalk, wodurch Nickeloxyd und Calciumchlorid entstehen, behandelt. *Cr.*

Björkkman[2]) berichtete über Nickelgewinnung, indem er bezweckt, aus armen, nickelhaltigen Magnetkiesen, deren Verarbeitung nach dem älteren Schmelzverfahren nicht lohnt, durch Extraction das Nickel zu gewinnen. Eine chlorirende Röstung hatte nur Erfolg, wenn das Erz genügend Schwefelkies enthielt oder durch Zusatz desselben auf einen entsprechenden Gehalt gebracht war; das aus dem zuerst gebildeten Eisenchlorür später freiwerdende Chlor wirkt aufschliefsend auf das Schwefelnickel; auch Eisensulfat begünstigt die Chlorirung. Das Erz kann, um einen Theil des Eisensulfids zu oxydiren, verröstet werden und dann, mit saurem Natriumsulfat und Kochsalz gemengt, zuerst einige Zeit in Haufen liegen, bis die Reaction zwischen den Bestandtheilen vollendet ist; darauf wird die chlorirende Röstung vorgenommen. Bei der Extraction mit Wasser und Schwefelsäure geht Nickel, Kupfer und Eisenoxyd in Lösung; das Eisen wird durch Kreide gefällt, dann das Kupfer aus der fast neutralen Lösung mit Natriumsulfid, und endlich Nickel mit roher Soda. Das Nickelcarbonat wird geglüht und das Nickeloxyd nach Auswaschen und Trocknen mit Holzkohlenstübben reducirt. *Cr.*

W. P. Thompson. Improvement in or relating to Obtaining and Separating Sulphide of Nickel in the treatments of Mattes containing Copper, Nickel, Iron and other Metals[3]). — Das Kupfer,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 293. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 964; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 116—117. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 451 und Engl. Pat. Nr. 498.

Eisen, Nickel enthaltende Nickelsulfid wird mit gröfseren Mengen Natriumsulfid versetzt, welche die verunreinigenden Metalle als Schlacken bindet, welche abgezogen werden. *v. Lb.*

W. P. Thompson. Improvements in or relating to Obtaining and Separating Sulphide of Nickel for Use in Metallurgical Operations in the treatments of Mattes of Copper, Nickel, Iron and other Metals [1]). — Der Spurstein wird mit Alkalihydroxyd geschmolzen und das zu Boden sinkende Metall wird unten abgezogen, dann wird es mit Natriumsulfid oder billiger mit Salzkuchen (Sulfat) und Kohle wiederholt geschmolzen, indem man die Verunreinigung mit den Schlacken entfernt und so das Nickelsulfid technisch rein erhält. *v. Lb.*

H. Wedding. Eisennickellegirungen [2]). — Bei den im Auftrage des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses vorgenommenen Versuchen über die Eisennickellegirungen bestand die erste Aufgabe darin, möglichst reines Nickel (98 Proc. Ni, 1,2 Proc. Co, 0,2 bis 0,3 Proc. Fe) umzuschmelzen. Diese Operation wurde in Graphittiegeln vorgenommen, welche mit einer fest angebrannten, dünnen Chamotteschicht ausgekleidet waren. Um zu vermeiden, dafs das Nickel porös und unschmiedbar wird, setzt man vor dem Gufs 0,14 Proc. Magnesium zu. Beim Schmieden wird das Nickel rissig, wenn man nicht eine kleine Menge Mangan in das Metall eingeführt hat. *H.*

Zur Herstellung von Legirungen patentirte F. W. Martino [3]) (Engl. Pat. Nr. 19191, 1891) ein Verfahren. Legirungen aus Nickel und Eisen oder Kupfer, oder aus Nickel, Eisen und Kupfer lassen sich direct aus den Erzen erhalten; soll die Legirung alle drei Metalle enthalten, so röstet man das Kupfer, Nickel und Eisen enthaltende Erz, zerkleinert es und mischt mit Holzkohle; nach Befeuchtung mit Kohlentheer und Formen zu Briquetten wird die Masse direct verschmolzen oder Bädern von Eisen oder Kupfer zugefügt. Zur Darstellung von Kupfer-Nickellegirungen entfernt man das Eisen durch Schmelzen des Rohstoffes mit Quarzsand und Baryumsulfat; das Eisen wird dabei als Silicat abgeschieden; der Rückstand, welcher aus den Sulfiden des Nickels und Kupfers besteht, wird zerkleinert, geröstet und, wie oben angeführt, zu Briquetten geformt. Zur Herstellung von Nickel-Eisenlegirungen

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 451 und Engl. Pat. Nr. 499. — [2]) Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleifses 1892, S. 52; Chem. Centr. **64**, I, 1096. — [3]) Chemikerzeit. **17**, 546.

entfernt man das Kupfer durch Cementation und bringt den Rückstand in Briquetteform. *Cr.*

S. P. L. Soerensen. Kritische Präparatenstudien[1]). — Bei der Anleitung der Studirenden in den Uebungslaboratorien für präparative anorganische Chemie fehlen oft die dazu geeigneten Hülfsmittel. Verfasser ist der Ansicht, dafs die in den Lehrbüchern angegebenen Methoden für Präparation einer eingehenden Kritik unterzogen werden müssen, bevor der Schüler sie benutzen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus behandelt er die Darstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen. Die im Handel vorkommenden technisch reinen Nickel- und Kobaltverbindungen enthalten häufig noch Blei, Kupfer, Arsenik, Eisen, Aluminium, Zink, Mangan, alkalische Erden und Kieselsäure nebst Kobalt in den Nickelverbindungen und Nickel in den Kobaltverbindungen. Da letztere Verunreinigungen die wichtigsten sind, so giebt Verfasser in Kürze eine Uebersicht über die wichtigsten bisher bekannten Methoden zur Trennung von Nickel und Kobalt. Langier benutzt das Verhalten von Nickel- und Kobaltoxalat in ammoniakalischer Lösung, indem sich beim Stehen bis zum Verdampfen des Ammoniaks erst das Nickel- und darauf das Kobaltsalz abscheidet. E. T. Anthon benutzt den Umstand, dafs Ferridsalze durch Nickelhydroxyd, Nickelsalze durch Kobaltohydroxyd gefällt werden. N. W. Fischer trennt Nickel und Kobalt mittelst Kaliumnitrit. Heinrich Rose sättigt eine Lösung von Nickel- und Kobaltchlorür in schwacher Salzsäure mit Chlor und scheidet hierauf Kobaltidhydroxyd mit Baryumcarbonat ab. Liebig's Methode beruht auf der Verwandlung des Kobalts zu Kobaltidcyankalium. Fr. Claudet stellt Chloropurpureokobaltchlorid dar, indem er eine ammoniakalische, salmiakhaltige Lösung von Kobaltchlorür durch Stehenlassen unter Zutritt der Luft oxydirt, worauf das Purpureochlorid durch Kochen mit Salzsäure ausfällt. Patera trennt Nickel und Kobalt auf folgende Weise: Die vollständig neutrale Lösung von Nickel- und Kobaltsalz wird mit Chlorkalk digerirt, wodurch Kobalt oxydirt wird und sich ausscheidet, während das Nickel erst oxydirt wird, wenn man mehr Chlorkalk hinzusetzt, als zum Oxydiren allen Kobalts nöthig ist. Lewis Thompson setzt zu einer schwach salzsauren Lösung von Nickel- und Kobaltchlorür Calcium- und Ammoniumchlorid, erwärmt, verdünnt mit Wasser und setzt dann eine Lösung von Ammoniumcarbonat hinzu, alles in bestimmten Verhältnissen. Beim Er-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 354—373.

wärmen scheidet sich Calciumcarbonat und Kobaltcarbonat aus, während das Nickel in Lösung bleibt. Fr. Rose fällt Kobaltchlorürlösung, welche geringe Mengen Nickelchlorür enthält, mit starkem Ammoniakwasser als Kobaltchlorürammoniak und der entsprechenden Nickelverbindung, $NiCl_2 . 6 NH_3$. Durch Umkrystallisiren unter Zutritt von Luft kann das Nickelsalz von jeder Spur des Kobalts befreit werden. Anton Guyard giebt eine Trennung von Nickel und Kobalt an, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Schwefelmetalle in Cyankalium beruht, indem das Schwefelnickel sich auflöst, während Schwefelkobalt in verdünnten kalten Lösungen von Cyankalium unlöslich ist. Dirwell giebt folgende Methode zur Trennung an: Zu einer wässerigen Lösung des Nitrats oder Sulfats setzt man einen grofsen Ueberschufs von einer in der Kälte gesättigten Lösung von Phosphorsalz, gemischt mit einer Lösung von Ammoniumdicarbonat, wodurch ein blauer Niederschlag entsteht. Man erwärmt dann langsam zum Kochen und setzt einige Cubikcentimeter Ammoniakwasser hinzu, wodurch der Niederschlag sich langsam löst. Beim weiteren Kochen scheidet sich alsdann das Kobaltoammoniumphosphat ab, während das Nickelsalz in Lösung bleibt. G. Delvaux oxydirt die ammoniakalischen Lösungen beider Salze mit Kaliumpermanganat und fällt das Nickelsalz alsdann durch Kaliumhydroxyd aus. Ilinski und G. v. Knorre trennen Nickel und Kobalt durch α-Nitroso-β-naphtol, wodurch sich Kobalt als Kobaltidverbindung abscheidet, während Nickelsalz in Lösung bleibt. In dem experimentellen Theile seiner Arbeit benutzt Verfasser zur Darstellung reiner Nickelverbindungen Nickel in Würfeln, welches etwa 90 Proc. reinen Nickels enthielt. Nach vielen Versuchen hat er am zweckmäfsigsten gefunden, das Nickel 1. als Ammoniumnickelsulfat, $NiSO_4 . Am_2SO_4 6 aq$, oder 2. als Nickelchlorürammoniak, $NiCl_2 6 NH_3$, auszuscheiden. Vom Kobalt trennte er das Nickel nach der von Dirwell bezw. von Delvaux angegebenen Methode, die er hierfür am zweckmäfsigsten befand. Zu berücksichtigen ist bei Dirwell's Methode die Kochdauer, die etwa eine viertel bis eine halbe Stunde betragen darf. Kocht man nicht lange genug, so scheidet sich nicht alles Kobalt als Ammoniumkobaltphosphat ab, bei längerer Kochdauer wird etwas Nickel gefällt. Die Nickellösung wird alsdann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und auf 100 bis 150 ccm eingedampft, wobei sich Ammoniumnickelsulfat ausscheidet. Die Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Man erhält so 80 Proc. von der theoretischen Ausbeute. Nach Delvaux' Methode wird die ammoniakalische Lösung

mit Kaliumpermanganat oxydirt, worauf das Nickel, gemischt mit Manganoxyden, durch Natriumhydroxyd gefällt wird. Die Fällung wird in Salzsäure gelöst und noch einige Male wie vorher behandelt. Der so gereinigte Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und Luft durchgeleitet, wodurch sich die Manganoxyde abscheiden. Dieselben werden abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und eingedampft, worauf sich Ammoniumnickelsulfat abscheidet, das durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Nickelchlorürammoniak fällte er aus einer ammoniakalischen Nickellösung mittelst einer gesättigten Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser. Der Niederschlag wird zunächst mit der Salmiaklösung, dann drei- bis viermal mit Ammoniakwasser, später mit Alkohol ausgewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt er ein reines Präparat und zwar 72 Proc. der theoretischen Ausbeute. Aus Nickelchlorürammoniak läſst sich reines Nickelchlorür durch Erhitzen bis zur Rothgluth herstellen. Zum Nachweise der Reinheit seiner Nickelpräparate benutzte er die Reactionen von Fischer, Cl. Winkler und von M. Ilinski und G. v. Knorre, von denen besonders letztere (Rothfärbung durch α-Nitroso-β-naphtol bei Gegenwart von Kobalt) sehr scharf ist. Zur Reindarstellung von Kobaltsalzen benutzte er ausschlieſslich die Methode von Fr. Claudet, Umbildung in Chloropurpureochlorid, und zwar war die Ausbeute um so gröſser, je länger er vorher oxydirt hatte. Die beste Ausbeute erhielt er bei 20stündigem Durchleiten von Luft und bei dreimonatlichem Hinstellen in einem nicht verschlossenen Kolben. Hier beträgt die Ausbeute etwa 90 Proc. der theoretischen. Um ammoniakfreie Kobaltverbindungen zu erhalten, glüht man das Chloropurpureochlorid und reducirt die dadurch entstandene blaue Verbindung im Wasserstoffstrome zu metallischem Kobalt, oder man schmilzt im Platintiegel mit Natriumcarbonat. Eine dritte Methode ist Erwärmen in einer Porcellanschale und Eindampfen der zurückgebliebenen blauen Masse mit Salpetersäure, wodurch man ein Gemenge von Kobaltoxyden erhält, das frei von Ammoniak, Salzsäure und Salpetersäure ist. Zur Prüfung auf Reinheit der Kobaltsalze benutzt er die Reduction des Nickels in der Phosphorsalzperle und die Reaction mit Cyankalium und Chlornatrium, und zwar dadurch verschärft, daſs man gerade die nöthige Menge Cyankalium gebraucht. Diese Reaction zeigt noch 0,03 Proc. Nickel an. *Bm.*

S. M. Jörgensen. Zur Kenntniſs der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. Vergl. S. 412 und folgende. *Bdl.*

A. Werner u. A. Miolati. Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen. — Wegen der complexen Kobaltsalze, die in diesen Abhandlungen beschrieben werden, sei auf S. 412 und folgende verwiesen. *Bdl.*

Ludwig Mond[1]) berichtete über Metallcarbonyle. *Nickelcarbonyl* brennt mit leuchtender Flamme, weil bei der Verbrennung glühendes Nickel abgeschieden wird; bei 200° zersetzt es sich in Nickel und Kohlenoxyd; Nickelcarbonyl wird in einer Kältemischung flüssig und läfst sich im zugeschmolzenen Rohre aufbewahren; sein Dampf ist bei Gegenwart von Luft explosibel; doch wirkt er nicht heftig; er besitzt einen sehr charakteristischen Geruch und ist sehr giftig. Die reine flüssige Verbindung explodirt nicht, wird aber bei höherer Temperatur schnell zersetzt. Bei subcutaner Injection setzt es die Wärme um 12° herab; in flüssigem Zustande läfst sich das Nickelcarbonyl destilliren, wenn es in einer höher siedenden Flüssigkeit gelöst worden ist; Nickel scheidet sich dann in äufserst fein vertheiltem Zustande ab, während Kohlenoxyd entweicht. Durch Oxydationsmittel wird das Nickelcarbonyl zersetzt und Nickelsalze gebildet. Metalle und Alkalien, Säuren, Metallsalze etc. sind ohne Einwirkung; der Luft ausgesetzt bildet das Nickelcarbonyl Nickelcarbonate verschiedener Zusammensetzung. Durch Salpetersäure wird die alkoholische Lösung von Nickelcarbonyl blau gefärbt; das Nickelcarbonyl ist diamagnetisch und ein sehr schlechter Leiter der Elektricität; es ist undurchlässig für Strahlen von über 3,820 Wellenlänge und liefert ein continuirliches Spectrum. Für Nickelcarbonyl und Ferropentacarbonyl werden folgende Constanten angegeben:

Benennung der Constante	Nickel-carbonyl	Ferropenta-carbonyl
Dichte	1,3185	1,466
K.	43°	102,8°
F.	÷ 25°	÷ 21°
Moleculargewicht	170	196
Dampfdichte	6,01	6,5
Ausdehnungscoëfficient	0,0018	—
Dispersionscoëfficient	1,1236	—
Molecularrefraction	58,63	69,30
Magnetische Rotation	38,21	—
Diamagnetische Constante	: $3{,}131 \times 10^{10}$	—

[1]) Chem. Centr. 64, II, 192; J. Pharm. Chim. 27, 575—578.

Die Eigenschaften und die Darstellung des Ferrocarbonyls decken sich mit denen des Nickelcarbonyls; bei 180° scheidet sich Eisen als Spiegel ab. — Schliefslich wird die Nickelextraction durch Kohlenoxyd besprochen[1]). *Cr.*

Thomas Moore. Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nickelkaliumcyanid[2]). — Eine salmiakhaltige ammoniakalische Lösung von Nickelcyanid färbt sich bei Behandlung mit Zink, Zinnchlorür oder Natriumamalgam roth. Die Lösung reducirt dann Goldchloridlösung und scheidet auch aus Silbernitratlösung Silber, aus Quecksilberchlorid einen grauen, aus Arsenlösungen einen braunen, aus Bleiacetat- und Wismuthnitratlösung schwarze Niederschläge aus. Aus der Lösung wird durch Salzsäure ein unbeständiger orangefarbener Niederschlag gefällt, der sich schnell in Nickelcyanid und Nickeloxyd zersetzt. Die Farbe der Lösung verschwindet beim Schütteln mit Luft und unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln, z. B. mit Silbernitrat. Dabei werden auf 1 g-Atomgewicht Nickel etwa 7500 ccm atmosphärischen oder 6000 bis 7000 ccm an Silber gebundenen Sauerstoffs absorbirt, also ungefähr $^1/_3$ Mol. Es werden also von 3 At. Nickel 2 At. Sauerstoff aufgenommen, woraus zu schliefsen ist, dafs die durch Reduction des Kaliumnickelcyanids entstandene Verbindung den Typus Ni_3X_2 hat, wobei durch X ein Atom eines einwerthigen Radicals repräsentirt wird. *Bdl.*

Ph. de Clermont. Sur l'oxydation du sulfure de nickel[3]). — Um die bei der Analyse störende Oxydation des Nickelsulfids zu studiren, läfst der Verfasser den Niederschlag auf einem Filter erst in dünnen Schichten ausgebreitet stehen. Nach 24 bis 48 Stunden ist der Niederschlag hellgrün geworden und erweist sich als $NiSO_4 + 6NiO$, Nickelsubsulfat, etwas Kohlensäure enthaltend und Schwefel. Neutrales Sulfat entsteht wenig. In dicken Schichten nach monatelangem Stehen vermehrt sich das neutrale Sulfat auf Kosten des Subsulfats. *v. Lb.*

W. Stahl[4]) berichtete über Verarbeitung armer Kobalterze. Erze mit nur 1 Proc. Kobalt werden, nach Zerkleinerung auf 1,5 mm Korngröfse, in einem Fortschaufelungsofen abwechselnd oxydirend und reducirend unter Zusatz von Sägemehl geröstet, bis alles Arsen entfernt ist, dann das Röstgut mit 10 Proc. eines zink- und nickelfreien Eisenkieses und 15 Proc. Abfallsalz von

---

[1]) Vergl. JB. f. 1891, S. 537 ff. — [2]) Chem. News 68, 295. — [3]) Compt. rend. 117, 229—231. — [4]) Chem. Centr. 64, I, 326; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 1—3.

Kochsalz in einem Chlorirungsofen bei angehender Rothgluth durchgerührt, bis Eisenoxyd, Kobaltchlorür und Natriumsulfat gebildet worden sind, und bis eine Probe beim Behandeln mit schwach saurem Wasser Löslichkeit des Kobalts ergab. Nach Auslaugen mit schwach saurem Wasser werden Kobalt, Nickel, Kupfer und etwas Mangan gelöst, während Eisen zurückbleibt; das Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff entfernt, die Laugen dann mit Soda neutralisirt und so lange mit Schwefelnatrium versetzt, als noch rein schwarze Niederschläge entstehen, welche nur wenig Mangan enthalten. Nach Behandlung der gefällten Sulfide unter Erwärmen mit einer Mischung von schwefliger Säure und Essigsäure, welche nur die Beimengungen des Kobaltsulfids lösen und den Schwefelwasserstoff unschädlich machen, wird das Kobaltsulfid im Muffelofen geröstet, zur Zersetzung rückständiger Sulfate mit Sodalösung behandelt, filtrirt, getrocknet und geglüht; man erhält so ein Product von durchschnittlich 92 Proc. Co_3O_4. *Cr.*

Eduard Donath. Beitrag zur Kenntnifs des Kobalts[1]). — Der Verfasser nimmt im Gegensatz zu Clemens Winkler[2]) an, dafs die beim Erhitzen von schwammigem Kobalt mit concentrirter Alkalihydratlösung oder beim Zusetzen von 33 bis 40 Proc. Natronlauge zu einer concentrirten Kobaltsalzlösung entstehende tiefblaue Lösung eine Lösung von Kobaltoxydul in der überschüssigen Lauge ist. Der Kobaltschwamm enthält eine Menge Oxydul in Folge seiner oft bis zur freiwilligen Entzündung gehenden Oxydirbarkeit an der Luft. In einer sehr verdünnten ammoniakalischen Salmiaklösung löste sich ein Theil des Schwammes auf, der dann durch Schwefelwasserstoff aus der filtrirten Lösung ausgefällt werden konnte. Zur Darstellung der blauen Lösung wurde zunächst ganz reines, vor Allem nitritfreies Aetznatron dargestellt, da die reinsten Handelspräparate sich als stark damit verunreinigt zeigten. Beim Auskochen des Kobaltschwammes zeigte sich, dafs die Wiederholung der Operation immer schwächer blaue Laugen gab. Diese Erfahrung zeigte, dafs nicht das Kobalt, sondern ein Oxydationsproduct in Reaction tritt. Die übrige Lösung wurde daher durch Eintropfen verdünnter Kobaltchlorürlösung in heifse, concentrirte Lauge erhalten. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen sofort durch Asbest abgesaugt. Die Winkler'sche Methode zur Bestimmung der angeblich gebildeten Kobaltsäure durch deren Oxydationswirkung auf schweflige Säure

---

[1]) Monatsh. Chem. **14**, 93—108 oder Wien. Akad. Ber. **102**, IIb, 71—86. — [2]) J. pr. Chem. **91**, 211.

wurde als unzweckmäfsig erkannt, da schweflige Säure, wie der Verfasser zeigt, sich schon in reinem Wasser und Lösung von Natriumsulfit von selbst oxydirt. Eine jodometrische und eine oxydimetrische Methode ergaben bei ihrer Anwendung deutlich, dafs der blauen Lösung gar keine oxydirende Kraft innewohnt. Die schwarzen Blättchen, welche beim Stehen von blauer Lösung an der Luft sich zeigen, ergaben nach der Analyse eine Formel, die zwischen Co_3O_4 und Co_2O_3 steht. Da bei der Darstellung eine Verunreinigung durch Kobaltoxydulcarbonat nicht ausgeschlossen ist, entscheidet sich der Verfasser für Co_2O_3. Dafs diese Verbindung wirklich durch Oxydation entsteht, zeigt der Versuch, dem zufolge sie sich aus der blauen Lösung in einer Bunte'schen Bürette unter Absorption von Sauerstoff abscheidet. *v. Lb.*

Thomas Moore. Ueber die Oxydation von Kobaltokaliumcyanid [1]). — Bei der Oxydation von Kobaltokaliumcyanid durch den Sauerstoff der Luft werden in alkalischer Lösung für je 2 At. Kobalt 2 At. Sauerstoff aufgenommen, während doch die Bildung einer Kobaltiverbindung nur die Bindung eines Sauerstoffatoms erfordern würde. In saurer Lösung werden nur etwa $1^1/_2$ At. Sauerstoff für je 2 At. Kobalt aufgenommen. Die Lösungen spalten beim Kochen Sauerstoff ab und enthalten nachher die Verbindung $K_6Co_2(CN)_{12}$. *Bdl.*

Chrom.

E. Placet und J. Bonnet [2]) beschreiben eine Methode zur Gewinnung von Chrom mit Hülfe elektrolytischer Bäder mit Chromsalzen. Es werden saure oder alkalische, erstere vorzugsweise, verwendet. Das saure Bad enthält in 100 g Wasser 10 bis 15 g Chromalaun, 10 bis 15 g Alkalisulfat und 5 g Oxalsäure oder eine andere organische Säure. Die grüne Lösung wird bis zur Violettfärbung erhitzt. — Das alkalische Bad besteht entweder aus: 10 bis 15 g Alkalichromat oder -bichromat und 15 bis 20 g Chromalaun in 100 g Wasser; oder aus: 10 bis 15 g Chromalaun oder Chromfluorsilicat, 10 bis 15 g Alkali- oder Ammoniumfluorsilicat und 5 bis 10 g Kieselfluorwasserstoff oder einer anderen Säure in 100 g Wasser. — Die Farbnuance des Chroms ändert sich nach der Natur und Menge der Säure. Durch Beimischung anderer

[1]) Chem. News 68, 295—296. — [2]) Engl. Pat. Nr. 22855 vom 17. Juli 1891; Chem. Soc. Ind. J. 12, 48.

Metallsalze zu den Bädern können Chromlegirungen erhalten werden. *Ps.*

E. Placet u. J. Bonnet-Paris. Elektrolytische Gewinnung von Chrom[1]). D. R.-P. Nr. 66099. — Eine zu etwa ein Fünftel gesättigte Chromsalzlösung, der zur Erhöhung der Leitfähigkeit Alkalisalz zugesetzt wird, giebt bei der Elektrolyse in kaltem oder warmem Zustande Chrom. Organische Stoffe, wie Dextrin und Gummi, werden als Zusätze vorgeschlagen. Der Chromgehalt der Lösung ist möglichst constant zu halten. *Bs.*

Sternberg und Deutsch[2]) (D. R.-P. Nr. 69704) patentirten eine Darstellung von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan und Wolfram aus ihren Alkali- oder Erdalkaliverbindungen. Beim Glühen von Erdalkalisauerstoffverbindungen des Chroms u. s. w. mit Kohle auf 1000 bis 1400° spaltet sich Erdalkalioxyd ab, während das Chrom u. s. w. unter Kohlenoxydentwickelung zu Metall reducirt wird. Bei Anwendung von Metallsauerstoffverbindungen der Alkalien werden gleichzeitig letztere zu Metall reducirt. Die letztgenannte Reaction kann angewandt werden, um Eisen durch oberflächliche Legirung mit Chrom, Wolfram u. s. w. zu verstählen. *Cr.*

W. Prinz. Krystallformen des Chroms und des Iridiums[3]). — Das durch Reduction von Chromchlorid mit Zink dargestellte Chrom bildet Krystalle von 0,02 bis 0,03 mm Durchmesser; diese Krystalle bestehen aus regulären Pyramidenwürfeln; der Winkel der zwei Flächen, welche in einer Würfelkante zusammenstofsen, beträgt ca. 152°, während der Winkel zweier in einer Pyramidenkante zusammenstofsenden Flächen 134° ausmacht. — Scheinbar hexagonale und octogonale Umrisse rühren von deformirten Octaëdern her. — Iridium bildet Reguläroctaëder; bisweilen sind diese nur skelettartig nach den Axen ausgebildet; bei ungenauer Betrachtung erscheinen sie hexagonal. Die Untersuchung wurde mit einer von Stas herrührenden Iridiumprobe angestellt; die Krystalle sind den pseudohexagonalen Formen des Kupfers im venetianischen Avanturin sehr ähnlich. — Iridium wurde früher als dimorph betrachtet; nach der vorliegenden Untersuchung ist aber diese Dimorphie nicht als sicher erwiesen zu betrachten. *Cr.*

R. S. Hadfield[4]) berichtete über Legirungen von Eisen und Chrom. Zuerst wird die Geschichte des Chroms seit 1797 gegeben. Der Versuch, ein chromhaltiges Eisen direct im Hochofen für

[1]) Ber. 26, Ref., 254. — [2]) Daselbst, Ref., S. 902. — [3]) Compt. rend. 116, 392. — [4]) Monit. scientif. [4] 7, I, 281.

bestimmte Zwecke darzustellen, ist aufgegeben, da die Resultate ungleichmäſsig wären. Die Fabrikation von Chromeisen (Ferrochrom) aus Chromeisenstein geschieht entweder im Tiegel oder im Hochofen; im Tiegel reducirt man mit Kohle oder Eisen unter Zusatz von Schlackebildnern; die Darstellung im Hochofen, welche rentabler ist, geschieht durch groſse Hitze. 1 Tonne Ferrochrom fordert 3 Tonnen Brennmaterial; dabei wird 40proc. Ferrochrom erhalten; die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff steigt bedeutend durch Gegenwart von Chrom; die Kohlenstoffmenge kann bis zu 12 Proc. betragen. — Ferrochrom besitzt einen hohen Schmelzpunkt; Eisen, welches viel Chrom enthält, kann nicht gepuddelt werden; sämmtliche Chromeisenlegirungen sind brüchig. Die Härte des Chromeisens ist von dem Kohlenstoffgehalt abhängig; die Sprödigkeit hängt sowohl von dem Kohlenstoff als von dem Silicium ab. *Cr.*

W. Lapraik. Die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen [1]). — Lapraik untersuchte die Absorptionsverhältnisse einer gröſseren Anzahl von Chromverbindungen sowohl im festen Zustande wie in wässeriger Lösung. Die einzelnen Beobachtungen ergaben nichts principiell Neues und kann daher wohl von einer Wiedergabe der speciellen Resultate abgesehen werden. *R.*

G. Magnanini u. T. Bentivoglio. Ueber die Absorptionsspectra einiger Chromoxalate der violetten Reihe [2]). — Von Ostwald wurde darauf hingewiesen, daſs die Absorptionsspectra der verschiedenen Verbindungen eines gefärbten Ions in verdünnten Lösungen, also bei vollständiger Dissociation, einander gleich sein müssen. Diese Forderung der Lösungstheorie wurde von Magnanini und Bentivoglio durchaus bestätigt gefunden. Sie constatirten indessen, daſs auch in concentrirten Lösungen die verschiedenen Chromoxalate genau gleiche Absorption zeigten, letztere also von dem Verdünnungsgrade nicht, wie in vielen anderen Fällen, abhängig scheint. *R.*

C. Poulenc et H. Moissan. Étude des fluorures de chrome [3]). — Leitet man bei Rothgluth in einem Platinrohre über Chrommetall oder bei gewöhnlicher Temperatur über $CrCl_2$ gasförmige Fluorwasserstoffsäure, so entsteht CrF_2, tiefgrüne, bei 1100° schmelzende, bei 1300° noch nicht flüchtige Krystalle vom spec. Gew. 4,11. Leitet man Fluorwasserstoff aber über Cr_2Cl_6 bei Rothgluth oder besser bei 1200°, so erhält man Cr_2F_6, kleine

[1]) J. pr. Chem. 47, 305—342. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 17—23. — [3]) Compt. rend. 116, 253—256.

grüne, stark lichtbrechende Prismen vom spec. Gew. 3,78. Beim Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhält man das Hydrat: $Cr_2F_6 + 7H_2O$. *v. Lb.*

Odin T. Christensen. Einige Reactionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chromchlorid und Kaliumchromchlorid vergl. S. 411.

S. M. Jörgensen. Zur Kenntnifs der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. — Vergl. S. 412. *Bdl.*

H. Schöffer. Ueber ein Verfahren zur Darstellung von Chromoxyd auf trockenem Wege[1]. — Wenn man auf dem Wasserbade fein gepulvertes Natriumpyrochromat (250 g) in Glycerin (50 g) auflöst und den schwach rothbraunen Syrup dann anzündet, so bleibt nach der mit lebhafter Gasentwickelung stattfindenden Verbrennung Chromoxyd (Cr_2O_3) als graugrüne, sehr voluminöse Masse zurück. Nach darauf folgendem Glühen erhält man es als schön grünes, schwach olivenfarbenes, sehr fein vertheiltes Pulver, welches man zum Drucken auf Gewebe, zu Oelfarben, zur Porcellanmalerei, kurz zu allem brauchen kann, wozu man sonst Chromoxyd als Paste anwendet. *v. Lb.*

T. Klobb. Contribution à l'étude des sels de sesquioxyde de chrome[2]. — Analog den Verbindungen von Lachand und Lepierre[3] hat der Verfasser solche dargestellt, in denen Chrom das Eisen ersetzt. Wenn man Chromoxyd mit Ammoniumsulfat im Ueberschufs (5 g mit 120 g Sulfat) im Sandbade in einem bedeckten Porcellantiegel schmilzt, bis die Schmelze unter dem Mikroskop zu Nadeln erstarrt, nach dem Erkalten erst mit heifsem, dann mit kaltem Wasser wäscht und bei 100° trocknet, erhält man ein hellgrünes Krystallpulver, welches $Cr_2S_6O_{24}(NH_4)_6$, das Salz der Chromtrischwefelsäure, ist. Es ist unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Kochende Kalilauge zersetzt es. Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, giebt es das rothe Sulfat von Traube. Bei 350° zersetzt es sich noch nicht. Mit den entsprechenden Salzen der Alkalimetalle krystallisirt es isomorph in allen Verhältnissen. Wendet man mehr Chromoxyd an und erhitzt man nur bis zum Schmelzen, so erhält man $(Cr_2S_4O_{16})(NH_4)_2$, das Ammonsalz der Chrommonoschwefelsäure[4], als grünes Krystallpulver, welches sich wie das erste Salz verhält. Auch bei Gegenwart von Chromchlorür oder Zinnchlorür löst es sich nicht in

---

[1] Chem. Centr. 64, II, 175; J. Pharm. Chim. 27, 522—523. — [2] Bull. soc. chim. [3] 9, 663—668. — [3] Compt. rend. 114, 915. — [4] Daselbst, S. 477.

Wasser. Wenn man das Salz $(Cr_2 S_4 O_{16})(NH_4)_2$ mit Schwefelsäure kocht (2 g mit 34 ccm Säure), so wird in etwa 30 Minuten das von Schrötter, Traube und Kopp beschriebene Chromoxyd gebildet. *v. Lb.*

Edgar F. Smith u. Herman L. Dieck. Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd [1]). — Kaliumbichromat wurde mit der äquivalenten Menge Wolframsäure so lange geschmolzen, bis die Gasentwickelung aufhörte. Die Temperatur war nicht höher als eben nöthig, um das Gemisch flüssig zu erhalten. Nach dem Auslaugen mit Natronlauge, Ammoniak und Wasser wurde ein Gemisch von braunen und grünen Krystallen von orthorhombischer Form erhalten, von denen die grünen sich in Königswasser lösten. In den braunen Krystallen wurde der Wolframgehalt auf zwei Wegen bestimmt: einmal durch wiederholtes Erhitzen im Wasserstoffstrome, Oxydiren mit Königswasser, Eindampfen und Auslaugen mit Ammoniak, bis alles Wolfram entfernt war; und zweitens durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Auslaugen, Ansäuern und Eindampfen. Beide Methoden ergaben übereinstimmende Zahlen, welche rechtfertigen, das Salz als $Cr_2O_3 . 5 WoO_3$ anzusprechen. Das Salz ist das einzige bis jetzt bekannte Chrom-Wolframat ohne Krystallwasser. *Ldt.*

C. Häufsermann. Beiträge zur Technologie der Alkalichromate [2]). — Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der bekannten und anderweit beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Kaliumbichromat. *v. Lb.*

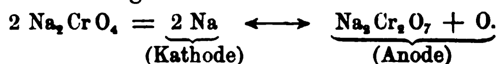
C. Häufsermann. Beiträge zur Technologie der Alkalidichromate [3]). — Beschreibung zweier elektrolytischer Methoden: 1. zur Ueberführung von Chromoxyd in Chromsäure, 2. zur Herstellung von Dichromat aus neutralem Chromat, von denen namentlich die letztere wegen der geringen Verluste und der directen Herstellung sulfatfreier Dichromatlauge wohl einen unzweifelhaften Vortheil gegenüber den früheren Methoden bedeutet. *Bs.*

C. Häufsermann. Herstellung von Dichromat aus neutralem Chromat auf elektrolytischem Wege [4]). — In den Anodenraum wurde eine Lösung von 58 g Natriumchromat in $^1/_2$ Liter Wasser, in den Kathodenraum reines Wasser gegeben. Das Bad zeigte sofort nach dem Schliefsen des Stromkreises sehr hohen Widerstand, der sich nach einiger Zeit verringerte und schliefslich auf 6 Volt zurückging. Die Stromstärke betrug 2 bis 3,5 Ampère.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 13—14. — [2]) Dingl. pol. J. 288, 93—96, 111—113. — [3]) Daselbst, S. 161. — [4]) Daselbst, S. 162.

An der Anode war Sauerstoffentwickelung und Ozongeruch, an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwickelung bemerkbar. Die Anodenflüssigkeit ergab nach Concentration eine Krystallisation von über 40 g $Na_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$. Die Zersetzung entspricht demnach der Gleichung:



$$2\,Na_2CrO_4 = \underbrace{2\,Na}_{\text{(Kathode)}} \longleftrightarrow \underbrace{Na_2Cr_2O_7 + O.}_{\text{(Anode)}}$$

Das Verfahren ist zum Patent angemeldet und dürfte, da es die Rückgewinnung der Hälfte des in neutralem Chromat vorhandenen Natriums in werthvoller Form erlaubt, und da die bei seiner Anwendung erwachsenden Verluste an Chrom äufserst gering sind, bald in der Technik eine grofse Rolle spielen. *Mt.*

Hermann Traube. Ueber das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $Na_2CrO_4 . 4\,H_2O$ [1]. — Wegen der widersprechenden Angaben, die von verschiedenen Forschern über das wasserfreie Natriumchromat und das 4 Mol. Krystallwasser enthaltende gemacht sind, wurden die beiden Salze vom Verfasser dargestellt und krystallographisch untersucht. Das wasserfreie Natriumchromat ensteht, wenn man eine wässerige Lösung des chromsauren Natriums bei 60 bis 70° unter geeigneten Vorsichtsmafsregeln — um eine zu rasche Verdunstung zu verhindern — verdampft; es bildet bernsteingelbe, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, die sich in Folge der beim Auskrystallisiren anhaftenden Mutterlauge, an manchen Stellen der Oberfläche mit einem Filz feiner, gelber, undurchsichtiger Nädelchen des wasserhaltigen Natriumchromats bedecken. Die Krystalle zeigen daher, so lange man sie von diesem Ueberzuge nicht befreit, stets einen geringen Wassergehalt. Zur Analyse gelangte ein Präparat, welches ganz wasserfrei war und als Verunreinigung nur 1,81 Proc. Natriumsulfat enthielt. Die krystallographische Untersuchung ergab, dafs das Salz rhombisch krystallisirt und mit dem wasserfreien Natriumsulfat isomorph ist. Das von Wyrouboff (Zeitschr. Kryst. 4, 418; JB. 1880, S. 2) untersuchte Salz mit $2\,H_2O$ ist mit diesem wahrscheinlich identisch und verdankt seinen Wassergehalt der schwer zu entfernenden Mutterlauge. Das Salz $Na_2CrO_4 . 4\,H_2O$ kann durch Abkühlung einer bei 50° concentrirten wässerigen Lösung des chromsauren Natriums erhalten werden; man erhält es auch nach Wyrouboff bei 25 bis 29°. Es unterscheidet sich von dem Salz mit $10\,H_2O$ durch seine gröfsere Beständig-

[1]) Zeitschr. Kryst. 22, 138—142.

keit: es ist nicht so zerfliefslich. Zur Analyse gelangte ein Präparat, welches gleichfalls etwas Natriumsulfat beigemengt enthielt. — Die krystallographische Untersuchung bestätigte die schon früher von Wyrouboff (Zeitschr. Kryst. 8, 626) erhaltenen Resultate. *Br.*

G. Wyrouboff. Ueber die Krystallform des Ammoniumchromats [1]). — Das Ammoniumchromat erwies sich nicht, wie früher in Folge einer irrthümlichen Messung an Zwillingskrystallen angenommen war, als rhombisch, sondern als monoklin, wie dies auch von Muthmann richtig angegeben wurde. Das Salz ist den Ammoniumsalzen der Selensäure und der Molybdänsäure isomorph, weist aber auch gewisse Aehnlichkeiten mit dem monoklinen Sulfat und Chromat auf. Mit dem Sulfat bildet es eine begrenzte Mischungsreihe, indem aus gemischten Lösungen beider Salze Mischkrystalle ausfielen von der Form des Sulfats bei einem Gehalt von 0 bis 50 Proc. Chromat, und von der Form des Chromats bei einem Gehalt von 86 bis 100 Proc. des letzteren. Die zwischenliegenden Glieder der Reihe fehlen. *R.*

G. Wyrouboff. Ueber die Krystallform des Calciumchromates [2]). — Reines Calciumchromat krystallisirt bei jeder Temperatur mit 1 Mol. Krystallwasser und in rhombischer Form, ähnlich dem Anhydrit. *v. Lb.*

H. v. Foullon. Ueber die Darstellung und Krystallisation einiger Calciumchromate [3]). — $Ca_2CrO_5 + 3H_2O$ ist monosymmetrisch. $CaCrO_4 + 2H_2O$ mit 1,33 Proc. Gyps in isomorpher Mischung krystallisirt ganz ähnlich dem Gyps, sogar mit der für Gyps charakteristischen Zwillingsbildung. Reines Calciumchromat krystallisirt nicht wie Gyps. Beim Verdunsten einer Lösung von Calciumchromat bei Temperaturen über 22° bilden sich rhombische Krystalle, $CaCrO_4 + H_2O$. *v. Lb.*

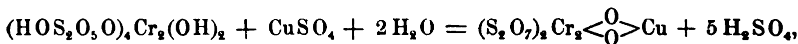
G. Wyrouboff. Ueber die Krystallisation einiger Dichromate [4]). — Natriumdichromat, $Na_2Cr_2O_4 + 2H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch. Die Angaben von Sinwert sind ungenau und die optischen Messungen von Münzing, wie der Verfasser behauptet, gänzlich falsch. Strontiumdichromat, $SrCr_2O_4 + 3H_2O$, wurde erhalten, indem eine Lösung von Strontiumchromat mit 1 Mol. Chromsäure in Lösung vermischt wurde, und ist monoklin. *v. Lb.*

---

[1]) Bull. soc. min. 13, 77—88. — [2]) Zeitschr. Kryst. 22, 207—208. — [3]) Daselbst 21, 390—392. — [4]) Daselbst 22, 205—207; Bull. soc. min. 14, 77—82.

G. Wyrouboff. Sur les tetrachromates de potassium et d'ammonium[1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs er die neuerdings von Schmidt[2]) beschriebenen Kaliumtetrachromate schon 1881[3]) beschrieben habe. *Bm.*

A. Recoura. Sur l'acide chromopyrosulfurique[4]). — Wenn man im Wasserbade 1 Mol. Chromsulfat mit 5 Mol. Schwefelsäure eindampft und dann den tiefgrünen Syrup im Einschmelzrohre auf 110 bis 115° erhitzt, so erhält man in flaschenglasgrünen, durchsichtigen, brüchigen Lamellen eine in Wasser lösliche Säure, vom Verfasser Chrompyroschwefelsäure genannt, welche die Constitution $(HOS_2O_5O)_4Cr_2(OH)_2$ hat und mit allen Metallsalzlösungen, auch denen der Alkalien und des Ammoniums, unlösliche, grünlichweifse Fällungen giebt. Für die Schwermetalle gilt folgende Gleichung, z. B.:



$$(HOS_2O_5O)_4Cr_2(OH)_2 + CuSO_4 + 2H_2O = (S_2O_7)_2Cr_2{<}^{O}_{O}{>}Cu + 5H_2SO_4,$$

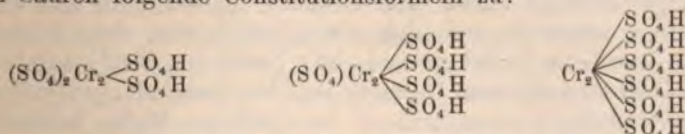
so dafs sich beim Titriren mit Alkali die Säure scheinbar zehnbasisch erweist. Die Bindung des Metalles an den am Chrom hängenden Sauerstoff wird dadurch bewiesen, dafs z. B. das Kupfersalz beim Kochen mit Natronlauge in Natriumsulfat und Cr_2O_4Cu zerfällt. Aus diesem Salz wurde mit Säuren die Verbindung $(S_2O_7)_2Cr_2(OH)_2$, Pyrosulfochromhydrat, erhalten. Es ist eine wirkliche zweibasische Säure, welche Salze bildet, die der Verfasser Pyrosulfochromite nennt. Die Pyrochromschwefelsäure löst sich in Wasser mit heller, gelbgrüner, opalescirender Farbe. *v. Lb.*

A. Recoura. Sur l'hydrate pyrosulfochromique[5]). — Das Pyrosulfochromhydrat, welches entweder durch Eingiefsen starker anorganischer Säuren in die Lösung von Chrompyroschwefelsäure oder deren Erhitzung auf 140 bis 150° entsteht, ist im ersten Falle eine weifslichgrüne Gallert, im zweiten ein graugrünes Pulver. Von ihren Isomeren, der Chromschwefelsäure, unterscheidet sich die Verbindung durch die Unlöslichkeit ihrer Salze. Sie ist eine starke Säure, welche sogar Schwefelsäure zu verdrängen vermag. Durch längeres Kochen der Pyrosulfochromite und Eindampfen der entstandenen Lösung kann man sie in die isomeren Chromsulfate überführen. Durch Kochen mit 8 Mol. Alkalihydrat kann man sie auch leicht in Chromite verwandeln. *v. Lb.*

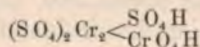
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 156. — [2]) Ber. 25, 2917. — [3]) JB. f. 1881, S. 291. — [4]) Compt. rend. 117, 37—40. — [5]) Daselbst, S. 101—103.

A. Recoura. Acides chromosulfurique, chromodisulfurique, chromosulfates métalliques [1]. — In einer früheren Abhandlung hat der Verfasser ein Isomeres zum Chromsulfat beschrieben, in dem sowohl Chrom wie Schwefelsäure maskirt ist, das er grünes Chromsulfat vorläufig nannte. Dieses giebt mit Schwefelsäure und Sulfaten eine Verbindung, wie z. B. $(Cr_2S_4O_{16})H_2$ oder $(Cr_2S_4O_{16})K_2$, in denen wohl Schwefelsäure und Chrom, nicht aber Metall maskirt ist. Diese Verbindung faſst er als zweibasische Säure auf und nennt sie Chromschwefelsäure. Er hat aber auch eine analoge vierbasische Chromdischwefelsäure $(Cr_2S_5O_{20})H_4$ und eine sechsbasische Chromtrischwefelsäure $(Cr_2S_6O_{24})H_6$ gefunden. Vermischt man Chromsulfat und ein anderes Sulfat, in Wasser gelöst, in molekularem Verhältniſs, so tritt bei genügender Verdünnung mit Baryumchlorid erst nach einer halben Stunde eine Fällung ein und zwar in Folge Zersetzung des chromschwefelsauren Salzes. Beim Kochen tritt die Fällung sofort ein. Zur Darstellung wird Chromsulfatlösung mit der für die Mono-, Di- oder Trischwefelsäure berechneten Menge Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand wird dann im Trockenschrank auf 110 bis 120° erhitzt. Je nach der Dauer der Erhitzung ist der Wassergehalt der Säure gröſser oder kleiner als 5 Mol. Wasser. Es sind grüne Pulver, welche sich in Wasser in allen Verhältnissen lösen. Die Lösungen sind schön grün, werden aber bald bläulich durch Zersetzung. Die festen Verbindungen sind in trockenem Zustande sehr beständig. Die Lösungen der Salze sind beständiger als die der freien Säuren. Die chromschwefelsauren Salze kann man aus den isomeren Chromalaunen gewinnen. Erhitzt man z. B. Kaliumchromalaun auf 90° bis zum Verlust von 12 Mol. Wasser und dann auf 110°, bis er nur noch 4 Mol. Wasser hat, so erhält man das Kalisalz der Chrommonoschwefelsäure. Auf Grund der vorstehenden Reactionen schreibt der Verfasser den Säuren folgende Constitutionsformeln zu:



Die Neutralisationswärmen betragen 33, zwei- und dreimal 33 Calorien. In analoger Weise wurde noch eine Säure



[1] Bull. soc. chim. [3] 9, 586—592; Compt. rend. 116, 1367—1370.

dargestellt, denn bei der Bildung des sauren Salzes wurden 16 Calorien und bei dessen Neutralisation 12,3 Calorien frei. 12,3 Calorien ist aber annähernd die halbe Neutralisationswärme der Chromsäure. *v. Lb.*

Molybdän. Wolfram. Uran. Vanadin.

Molybdänmetall wird nach einem der Firma Sternberg und Deutsch[1]), Chemische Fabrik in Grünau bei Berlin, patentirten Verfahren in der Weise dargestellt, dafs Calciummolybdat, welches leicht rein zu erhalten ist, mit Kohle reducirt wird; dabei trennt sich das Metall vom Kalk, und letzterer wird durch Salzsäure entfernt. Das Product enthält 96 bis 98 Proc. Molybdän und im übrigen nur Kohlenstoff; die Firma liefert dieses Molybdänmetall zu einem Preise von etwa 8 Mk. für das Kilo. Versuche, welche mit diesem Metall gemacht wurden, ergaben, dafs der Zusatz von Molybdän zu dem Stahl nur etwa 50 Proc. des andernfalls erforderlichen Wolframgehaltes zu betragen habe, um dieselbe Härte zu erzielen, ein Umstand, der vielleicht mit dem Atomgewicht und dem specifischen Gewicht beider Metalle im Zusammenhang stehen dürfte. Bei 2 Proc. Molybdängehalt hatte der erhaltene Stahl eine silberweifse Farbe, sammetartigen Bruch und eine aufserordentliche Härte. *Cr.*

Edgar F. Smith und V. Oberholtzer[2]) berichteten über die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und Wolfram. — Diese Metalle werden bei Rothglühhitze von Kohlenoxyd oder von Ammoniak nicht angegriffen. Beim Erhitzen von Molybdän in einem Porcellanschiffchen in Carbonylchlorid beginnt bei 150 bis 200° eine Reaction, und das Molybdän wird dabei schliefslich in eine Flüssigkeit verwandelt, welche sich im vorderen Theile der Röhre sammelt und nach völliger Abkühlung eine dicke, gallertartige Masse bildet, welche an der Luft eine feste Consistenz annimmt und sich oberflächlich mit einer leichten, weifsen, wolligen Substanz bedeckt. Nach der Analyse scheint dieses Product aus einem Gemisch von den Verbindungen $MoOCl_4$ und $Mo(CO)Cl_4$ zu bestehen. — In ähnlicher Weise behandelt, liefert Wolfram bei schwacher Rothgluth *Wolframoxychlorid*, $WOCl_4$, als orangefarbiges Sublimat, welches aus nadelförmigen Krystallen besteht; dabei hinterbleibt Kohlenstoff in dem Schiffchen. — Bei der Einwirkung von Chlorschwefeldampf (S_2Cl_2) auf Molybdän

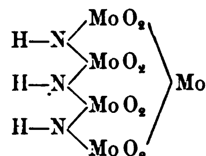
[1]) Dingl. pol. J. 289, 288. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 63.

entsteht das *Molybdänsulfochlorid*, $Mo_5S_8Cl_9$, als rothbraunes, amorphes Sublimat, welches beständig in der Luft und unlöslich im Wasser und in Alkali ist; in concentrirter Salpetersäure löst es sich nach einigem Stehen völlig auf. — In analoger Weise bildet Wolfram ein *Wolframsulfochlorid*, $W_2S_7Cl_8$, als dunkelrothes, krystallinisches Sublimat, welches sehr unbeständig an der Luft ist und durch Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Wolframsäure zersetzt wird. *Cr.*

Edgar F. Smith und Victor Lehner. Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid[1]). — Bisher sind durch Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänsäure oder Molybdänchlorid aufser einem Nitrid von Uhrlaub nur zusammengesetzte Producte erhalten worden. Verfasser versuchten durch Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid zu einem Amid zu gelangen. Als Molybdänylchlorid bezeichnen sie MoO_2Cl_2 nach Analogie von „Sulphuryl" SO_2, Chromyl CrO_2 etc. Die Darstellung des Chlorids geschah am besten durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Molybdändioxyd bei gelinder Wärme. Bei Einwirkung von Ammoniak im Verbrennungsrohr wird das Chlorid sofort schwarz. Man erwärmt mehr und schliefslich so, dafs alles Chlorammonium entfernt wird. Das Product hat Metallglanz und nach Analyse die Zusammensetzung $Mo_5O_8N_3H_3$, was als $MoO(NH)_2 . MoONH . 3MoO_2$ oder als $4MoO_2 . Mo(NH)_3$ aufzufassen wäre. Dann wäre es Tetramolybdänylmolybdänimid; von Salzsäure nicht, von Salpetersäure dagegen heftig angegriffen. Beständig gegen Luft und in verdünnten Alkalien. Beim Erhitzen in Stickstoffgas entsteht ein röthlicher Körper, fast reines Molybdändioxyd. In neutraler Silberlösung bedeckt sich der schwarze Körper allmählich mit einer Schicht Silbermetall. Verschiedene Versuche, das Chlorammonium ohne Anwendung von Hitze zu entfernen, führten immer wieder zu demselben schwarzen Körper. Erhitzt man Molybdänylchlorid in einer Ammoniakatmosphäre bis zur Hellrothgluth eine Stunde lang, so erhält man eine metallische schwarze Masse, welche die empirische Zusammensetzung $Mo_7O_{14}N_5H_{10}$ hat und etwa $4MoO_2 . 2MoO_2(NH_2)_2 . MoO_2NH_2$ geschrieben werden kann. Ihre chemischen Eigenschaften sind ähnlich denjenigen des zuerst erhaltenen Körpers. Noch mehrere ähnliche Producte wurden erhalten, deren Zusammensetzung von der Zeitdauer und der Temperatur der Einwirkung abhängig war. Nach Analogie der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeltrioxyd

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 374—380.

$NH_3 + SO_3 = H_2N.SO_2.OH$ u. a. m. könnte man eine ähnliche Zusammensetzung annehmen, etwa:



Jedenfalls geht aus verschiedenen Reactionen, wie gegen Silberlösung und Stickstoffgas, hervor, dafs metallisches Molybdän in dem Körper vorhanden ist. *Ldt.*

Edgar F. Smith und Vickers Oberholtzer. **Ueber die Einwirkung von Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäuren**[1]). — Die durch Debray[2]) gefundene Thatsache, dafs trockener Chlorwasserstoff Molybdänsäure bei 200° in ein flüchtiges Product der Zusammensetzung $MoO_3 2HCl$ verwandelt, haben Verfasser, ohne zu wissen, dafs Péchard[3]) es schon vorher gethan, dazu benutzt, eine Methode der Trennung von Wolfram und Molybdän auszuarbeiten, wobei gefunden wurde, dafs alles im Handel befindliche Wolfram molybdänhaltig ist. — Läfst man trockenen Bromwasserstoff bei 200° auf Molybdänsäure einwirken, so entstehen zwei flüchtige Producte, ein dunkles, krystallinisches und ein gelbes, flüssiges. Die Lösung des ersteren in Wasser ist anfangs farblos, später blau. Nach Analyse, wobei es nicht gelang, das blaue Oxyd ganz zu entfernen, ist die Zusammensetzung 33,54 Proc. Mo und 57,03 Proc. Br, was der Formel $Mo_2O_3Br_4$ am besten entspricht. Es ist verschieden von dem von Blomstrand[4]) entdeckten MoO_2Br_2, welches sich gleichzeitig mit dem hier gefundenen beim Ueberleiten von Brom über Molybdänsäure bildet. — Die gelbe, oben erwähnte Flüssigkeit wird allmählich im Rohre fest, zerfliesst sofort an der Luft und wird in einem von Luft befreiten Exsiccator wieder fest zu gelben Nadeln. Die anfangs farblose Lösung wird bald gelb, und schliesslich scheidet sich gelbes Oxyd ab. Nach Analyse liegt ein Hydroxybromid, $MoO_3 . 3HBr$ resp. $Mo(OH)_3Br_3$ vor. Derselbe Körper entsteht beim Behandeln des Oxybromids von Blomstrand mit Bromwasserstoffgas. — Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffgas unter ähnlichen Bedingungen in der Kälte trat heftige Reaction ein, und es wurde Jod frei. Das Product war hellviolett und nicht

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 236—246. — [2]) Compt. rend. 46, 1098. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 262. — [4]) J. pr. Chem. 82, 439.

flüchtig. Dann wurde es bei 45 bis 50° mit dem trockenen Gasstrom behandelt. Nach den Analysen scheint MoO_3HJ vorzuliegen, doch scheint der Körper nicht einheitlich zu sein. Liefs man auf dies Product das Gas sechs bis acht Stunden lang bei 105 bis 120° einwirken, so erhielt man schliesslich unter Jodabscheidung ein blaues Product, das 8,74 Proc. erst bei Rothgluth entweichendes Wasser enthielt, und das der Formel $Mo_4O_{10}3H_2O$ entsprach (64,35 Proc. Mo, 8,74 Proc. H_2O). Jodwasserstoff reducirt daher Molybdänsäure, eine Beobachtung, die Schulze[1]) bei Einwirkung zu Jodkalium auf Molybdänsäure schon gemacht hat. Das hierbei entstehende Oxyd, stahlblau, krystallinisch und metallglänzend, entspricht der Formel Mo_4O_{11}. — Einwirkung von trockenem Fluorwasserstoff bei 300 bis 400° ergab ein flüchtiges Product von rother Farbe, an der Luft zerfliefslich und sich in ein blaues Oxyd zersetzend. Es griff Glas an, war unlöslich in Wasser, löslich in Fluorwasserstoffsäure und hatte die Zusammensetzung $Mo_2O_3Fl_4$. Ein mehrere Male auftretendes Hydroxyfluorür konnte nicht untersucht werden. *Ldt.*

Arthur Rosenheim. Ueber die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. I. Mitth. — Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure. Vgl. S. 434 bis 437. *Bdl.*

E. Péchard[2]). Sur les combinaisons de l'acide sélénieux avec les molybdates et sur l'acide molybdosélénieux. — Analog wie schweflige Säure, bildet selenige Säure mit Molybdänsäure Verbindungen. Eine warme Lösung von 4 Thln. Ammonmolybdat und 1 Thl. selenige Säure giebt beim Erkalten lange Nadeln der Zusammensetzung $10MoO_2 . 3SeO_3 . 4(NH_4)_2O + 4H_2O$ *Ammoniummolybdoselenit.* Unlöslich in Alkohol, wird durch Wärme zersetzt. Salzsäure fällt aus kalter Lösung einen gelben gelatinösen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure löst und zersetzt. Das *Kaliumsalz* wird analog dargestellt und bildet hexagonale Tafeln mit 5 Mol. Wasser. Es ist noch löslicher als das Ammonsalz und zersetzt sich gegen 440°. Es bildet mit dem Ammonsalz ein Doppelsalz. Das *Natriumsalz* krystallisirt ziemlich schwer mit 15 Mol. Krystallwasser, die es bei 110° verliert. Sie bläuen sich etwas durch theilweise Reduction der Molybdänsäure. Das *Baryumsalz*, durch Umsetzung mit Chlorbaryum erhalten, enthält 3 Mol. Wasser. Die Alkalimolybdoselenite geben mit den Schwermetallen gefärbte Fällungen. Die *freie Säure*, aus dem Baryumsalz und

---

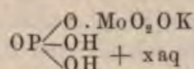
[1]) J. pr. Chem. (N. F.) **29**, 440. — [2]) Compt. rend. **117**, 104—106.

Schwefelsäure erhalten, bildet einen gelben Syrup, der nicht krystallisirt. Nimmt man anstatt 4 Thle. nur 2 Thle. Molybdat bei Darstellung des Ammonsalzes, so erhält man ein Salz der Zusammensetzung $5MoO_3 . SeO_2 . 2(NH_4)_2O + 2H_2O$. *Ldt.*

Carl Friedheim. Beiträge zur Kenntnifs der complexen Säuren. VI. Mittheilung. Die sogen. „Phosphormolybdänsäuren und ihre Salze“ [1]). — Eingangs seiner Abhandlung giebt Verfasser eine Uebersicht der Entwickelung der Kenntnisse der Phosphormolybdänsäuren resp. deren Salze, die sich in gelbe und weisse Verbindungen eintheilen lassen; erstere enthalten 2 bis 3 Mol. Base, 1 Mol. Phosphorsäure und 18 bis 24 Mol. Molybdänsäure, letztere nur 5 Mol. Molybdänsäure bei gleichen übrigen Bestandtheilen. Durch Auflösen in Alkalien gehen die gelben Verbindungen in die weifsen über, umgekehrt diese durch Behandeln mit Säuren in jene. Ueber die Natur dieser Verbindungen ist trotz aller Untersuchungen noch nichts Einwandfreies festgestellt. Jedenfalls mufs die Auffassung, als habe man es mit einheitlichen Säuren resp. Salzen zu thun, fallen gelassen werden, da weder die „freie Säure“ in Lösung beständig ist, noch die Hydroxylgruppen einheitlich gebunden sind. Auch läfst sich die Verbindung $P_2O_5 24MoO_3 + x aq$ nur in phosphorsaurer Lösung erhalten, in neutraler erhält man nur $P_2O_5 22MoO_3$. Verfasser hat die Neubearbeitung dieses Feldes aufgenommen, ausgehend von folgenden Gesichtspunkten: 1. Einwirkung von Molybdänsäure auf die neutralen und sauren Phosphate. 2. Einwirkung von wechselnden Mengen Alkalien auf die gelben Verbindungen, um dieselben systematisch zu den weifsen abzubauen. 3. Dasselbe Princip mit Säuren zum Aufbau der gelben aus den weifsen Verbindungen. 4. Untersuchung des Verhaltens dieser Körper gegen Salze der Erden etc. Vorliegende Abhandlung berichtet nur über Versuche zu 1. *Einwirkung der Molybdänsäure auf die Phosphate des Kaliums und Natriums.* Die Lösung der Phosphate bleibt beim Eintragen von Molybdänsäure anfangs farblos, wird jedoch gelb, wenn man zu 1 Mol. KH_2PO_4 mehr als 1 Mol. Molybdänsäure, zu K_2HPO_4 mehr als 2 Mol. und zu K_3PO_4 mehr als $2^1/_2$ Mol. Molybdänsäure zugiebt. Bis dahin bleiben die Verbindungen noch weifs. Demnach giebt es keine weifsen Verbindungen, welche auf 1 Mol. P_2O_5 mehr als 5 Mol. MoO_3 enthalten. Die Reactionen sind, analog denjenigen mit Arsensäure, keine glatten Additionen; die Molybdänsäure entzieht zunächst dem Phosphat die Base, so

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 275—297.

dafs Phosphat, Phosphorsäure und saure Molybdate neben Molybdänsäure in der Lösung existiren, die je nach den Bedingungen zu den verschiedensten Condensationen führen. So lieferten *Monokaliumphosphat* und *Molybdänsäure* im Verhältnifs von 1 Mol. zu $^1/_2$ Mol. nur weifse amorphe Massen von complicirter Zusammensetzung. Bei Reaction von 1 Mol. Phosphat auf 1 Mol. Säure dagegen wurde bei einer bestimmten Concentration der Körper K_2O, $P_2O_5\,2\,MoO_3\,13\,H_2O$ mikrokrystallinisch erhalten. Er dürfte als einheitlich aufzufassen und analog der Arsenverbindung[1]) als



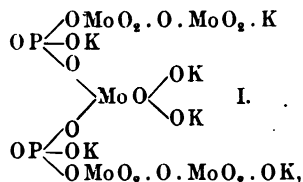
zu betrachten sein. Alle übrigen Körper waren Gemische, welche von Wasser völlig zersetzt wurden. Bei Einwirkung von mehr als 1 Mol. Säure erhält man die gelbe Verbindung $3\,K_2O$, P_2O_5, $24\,MoO_3$. Bei Anwendung von 3 Mol. Säure wurde die freie Phosphormolybdänsäure P_2O_5, $24\,MoO_3 + x\,aq$ erhalten. — *Dikaliumphosphat* und *Molybdänsäure*. Bei Einwirkung von 1 Mol. auf 1 Mol. entstehen die weifsen, schön krystallisirten Körper $5\,K_2O$, $2\,P_2O_5$, $10\,MoO_3 + 11\,H_2O$ und $6\,K_2O$, $2\,P_2O_5$, $10\,MoO_3 + 14\,H_2O$. Bei Anwendung von 2 Mol. Säure entsteht $5\,K_2O$, $2\,P_2O_5$, $10\,MoO_3 + 20\,H_2O$, dann der gesuchte *neue Körper* $2\,K_2O$, P_2O_5, $4\,MoO_3 + 8\,H_2O$ und endlich $2\,K_2O$, P_2O_5, $5\,MoO_3 + 6\,H_2O$. Bei Anwendung von 3 Mol. Säure erhält man wieder die gelben Körper, während aus der Mutterlauge sich noch der neue weifse isoliren läfst. — *Trikaliumphosphat* und *Molybdänsäure*. Bei Einwirkung von $2^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. entstehen die oben genannten weifsen Körper, darüber hinaus die gelben. Es wurden demnach erhalten:

I.	$3\,K_2O$, $P_2O_5\,5\,MoO_3$	krystallisirt, leicht löslich	
II.	$5\,K_2O$, $2\,P_2O_5\,10\,MoO_3$	krystallisirt, leicht löslich	
III.	$2\,K_2O$, $P_2O_5\,5\,MoO_3$	krystallisirt, leicht löslich	neu.
	$2\,K_2O$, P_2O_5, $4\,MoO_3$	mikrokrystallinisch	neu.

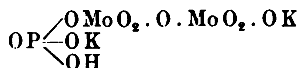
Betrachtet man die beiden ersten nach Dewlay als normales und saures Salz der Säure $6\,H_2O$, $2\,P_2O_5$, $10\,MoO_3$, so wäre der neue Körper ein noch saureres Salz. Die freie Säure war nicht zu erhalten. Andere Erklärungen sind noch weniger haltbar. Durch Säuren läfst sich der Körper I allmählich in II und III überführen und umgekehrt durch Basen III in II u. I. Weiteres Kalium läfst sich daraus aber nicht nehmen. Daraus folgt, dafs

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 370.

die beiden letzten Atome anders gebunden sein müssen. **Friedheim** drückt dies Verhalten aus durch die Constitutionsformel:



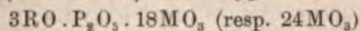
worin die an P gebundenen OK-Gruppen ebenso ersetzbar sind wie in Phosphaten. Dieser Körper bildet sich wahrscheinlich aus dem ebenfalls isolirten Zwischenkörper $2K_2O$, P_2O_5, $4MoO_3$. Hat dieser die Constitution

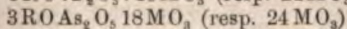


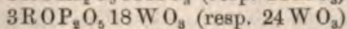
so ist ersichtlich, dafs zwei seiner Moleküle mit 1 Mol. Kaliummolybdat, $MoO_2<^{OK}_{OK}$, zu dem Körper von der Constitution I zusammentreten. — Die *Einwirkung von Molybdänsäure auf Natronphosphate* verläuft analog, nur hinderte die gröfsere Löslichkeit zum Theil ihre Abscheidung. So konnte von dem neuen Salze III nicht die Natronverbindung, sondern nur die Kali-Natronverbindung K_2O, Na_2O, P_2O_5, $5MoO_3$, $6H_2O$ erhalten werden. Die sehr löslichen gelben Natronverbindungen konnte man durch Krystallisation aus concentrirter Lösung erhalten. Sie enthalten alle $1P_2O_5$, $3Na_2O$ und 18 oder $24MoO_3$, einerlei, welches der drei Phosphate angewandt war, so dafs also freie Phosphormolybdänsäure bei Anwendung der sauren Salze entstehen mufs. So entstehen aus normalem Phosphat und Molybdänsäure gelbe Rhomboëder der Zusammensetzung $3Na_2O$, P_2O_5, $18MoO_3$, $26H_2O$. Mononatriumphosphat führt zu $3Na_2O$, $9K_2O$, $4P_2O_5$, $72MoO_3$ + $42H_2O$, da es zu löslich ist und mit Kaliumchlorid umgesetzt werden mufs. Dinatriumphosphat dagegen führt zu den Verbindungen $5Na_2O$, $2P_2O_5$, $48MoO_3$ + 100 aq und $3Na_2O$, P_2O_5, $18MoO_3$ + 25 aq. Ersteres Rhomboëder, letzteres Prismen. Hierbei ist ein Theil des Natriums durch Wasserstoff ersetzt, so dafs das Verhältnifs nicht $3Na_2O$, sondern nur $2{,}67Na_2O$ nebst entsprechend mehr Wasser ist. Die Verbindungen mit $24MoO_3$ werden durch Ammonnitrat gefällt, die anderen nicht. Eine Erklärung für den theilweisen Ersatz von Natrium durch Wasserstoff in der Verbindung $3Na_2O$, P_2O_5, $18MoO_3$ findet Verfasser darin, dafs bei der Bildung dieser Verbindung auch freie Phosphor-

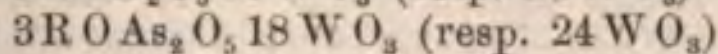
molybdänsäure entstehen mufs, welche nach der Analogie der isomorphen Silicowolframsäure und ihrer Salze oder der Borowolframsäure und ihrer Salze mit ihren Salzen isomorphe Gemische bildet. — Als neutrale Salze complexer Säuren glaubte Verfasser demnach auch die gelben Verbindungen nicht auffassen zu dürfen; vielmehr erscheinen sie ihm als Condensationsproducte, die man nicht mit dem Begriffe Salze belegen darf. Nach Verfasser sind alle mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure etc., fähig, ähnliche complexe Verbindungen zu bilden. *Ldt.*

F. Kehrmann. Zur Kenntnifs der complexen anorganischen Säuren. V.[1]). Nach Untersuchungen von Böhm hat sich jetzt gezeigt, dafs einige frühere Mittheilungen über die Phosphorluteowolframsäure nicht ganz richtig sind. Die Luteosalze enthalten allerdings $P_2O_5 : 18 WO_3$, die daraus durch Einwirkung von Alkalicarbonaten entstehende farblose Salzreihe dagegen entspricht der Formel $5 RO . P_2O_5 . 17 WO_3$. Ferner wurde gefunden, dafs bei Einwirkung von starken Säuren auf diese farblosen Säuren nicht nur Luteosalze regenerirt, sondern auch geringe Mengen Duodecisalze gebildet werden. Die Kalium- und ebenso die Schwermetallbestimmungen wurden mittelst eines Chinolinsalzes ausgeführt, dessen heifse Lösungen die complexen Säuren quantitativ niederschlagen. Das Luteokaliumsalz hat die Zusammensetzung $3 K_2O . P_2O_5 . 18 WO_3 + 14 H_2O$, das Ammoniumsalz die gleiche, die freie Luteosäure diejenige von $3 H_2O . P_2O_5 . 18 WO_3 + 38 H_2O$. Durch Ammonbicarbonatlösung (10proc.) wird das farblose Salz mit $17 WO_3$ ausgefällt, dasselbe ist aber unbeständig und zersetzt sich leicht in Ammoniak und Säure. Das auf gleiche Weise mittelst Kaliumbicarbonat abgespaltene Kaliumsalz $5 K_2O . P_2O_5 . 1 J WO_3 + 22 H_2O$ ist sehr beständig und bildet atlasglänzende Blättchen. Aus später noch mitzutheilenden Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Phosphor- und Arsenwolframsäuren bezüglich Molybdänsäuren (oder Salze) vom Typus


$3 RO . P_2O_5 . 18 MO_3$ (resp. $24 MO_3$)


$3 RO As_2O_5 18 MO_3$ (resp. $24 MO_3$)


$3 RO P_2O_5 18 WO_3$ (resp. $24 WO_3$)


$3 RO As_2O_5 18 WO_3$ (resp. $24 WO_3$)

unter sich structuranalog sind. *Ldt.*

Carl Friedheim. Zur Geschichte der condensirten (complexen) anorganischen Säuren (Herrn F. Kehrmann zur Erwiderung)[2]).

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 138—144. — [2]) Daselbst 3, 254—263.

F. Kehrmann. Zur Geschichte der complexen anorganischen Säuren [1]).

F. Kehrmann. Zur Geschichte der complexen Säuren [2]).

Polemische Erörterungen über die Urheberrechte an der Friedheim'schen Aufstellung der Constitutionsformeln der complexen (nach Friedheim und anderen „condensirten") Säuren. Friedheim giebt in seiner Erwiderung eine geschichtliche Uebersicht, wonach seine Gedanken zwar schon ausgesprochen sind, ohne in der systematischen Weise Friedheim's durchgeführt zu sein. *Ldt.*

F. W. Schmidt. Färben mit Reductionsproducten der Molybdänphosphorsäure. D. R.-P. Nr. 68417 [3]). — Der Stoff wird erst mit wässeriger Ammonmolybdatlösung gekocht und dann durch ein heifses Bad von Ferrosulfat oder Natriumthiosulfatlösung gezogen. Durch Kochen mit wässeriger Phosphorsäure wird unter Bildung von Molybdäniphosphat die Faser blau gefärbt. *Ldt.*

F. W. Schmidt. Darstellung eines blaufärbenden Farbstoffes aus molybdänsaurem Ammoniak und Phosphorsäure. D. R.-P. Nr. 69410 [4]). — Molybdänsaures Ammoniak liefert beim Schmelzen mit Phosphorsäure vier bis fünf Stunden lang ein farbloses Reactionsproduct, das sich in Wasser tiefblau löst und aus Molybdänimetaphosphat besteht; der Farbstoff selbst ist dann das Molybdäniphosphat. Er färbt Seide und Wolle direct, Baumwolle mit Beize. *Ldt.*

E. Péchard. Sur les acides complexes que forme l'acide molybdique avec l'acide titanique et la zircone [5]). — Wie aus Ammoniumfluorsilicat und Ammoniummolybdat und etwas Ansäuern sich das schon früher gefundene gelbe Ammoniumsilicomolybdat bildet, so aus Ammoniumfluortitanat resp. -zirkonat die entsprechenden complexen Salze. Ersteres *Ammoniumfluortitanat*, aus concentrirter Lösung mit Salzsäure gelb gefällt; gelbe Octaëder, die in Wasser und Säuren löslich, in Ammoniaksalzen dagegen unlöslich sind. Das Salz zersetzt sich leicht beim Ueberleiten eines Chlorwasserstoffstromes. Die Zusammensetzung ist $2(NH_4)_2O . TiO_2 . 12 MoO_3 + 10 H_2O$. Das Kaliumsalz enthält 16 Mol. Wasser. Die *freie Säure*, aus dem Ammonsalz und Salzsäure in ätherischer Lösung dargestellt, bildet gelbe, bei 60° schmelzende, in Wasser sehr lösliche Oktaëder der Zusammen-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 377—379. — [2]) Daselbst **4**, 465—466. — [3]) Ber. **26**, Ref. 639. — [4]) Ber. **26**, Ref. 848. — [5]) Compt. rend. **117**, 788—790.

setzung $TiO_2 . 12 MoO_3 + 22 H_2O$. Die auf analoge Weise erhaltenen Zirkonomolybdate sind den Titanomolybdaten sehr ähnlich. *Ldt.*

E. Péchard. Sur les combinaisons des molybdates et de l'acide sulfureux[1]). — Während schweflige Säure saure Molybdatlösung reducirt, wird sie von neutralen absorbirt unter Bildung eines complexen Salzes, eines Molybdosulfits. So scheidet sich aus einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von Ammonmolybdat das Salz $10 MoO_3 . 3 SO_2 . 4 (NH_4)_2O + 6 H_2O$ in farblosen Octaëdern aus. Dieselben sind ziemlich unbeständig, und ihre quantitative Zersetzung in der Wärme kann man für die Analyse ausnutzen. Das entsprechende *Kaliummolybdosulfit*, $10 MoO_3 . 3 SO_2 . 4 K_2O + 10 H_2O$, bildet gelbliche Prismen, die im Uebrigen dem ersten Salz sehr ähnlich sind. Das Kalium-Ammoniumdoppelsalz krystallisirt mit 9 Mol. Wasser. Das Natriumsalz ist sehr löslich und wird in zwei Modificationen erhalten, zuerst kleine Blättchen mit 12 Mol. Wasser, und dann aus den Mutterlaugen noch Octaëder mit 16 Mol. Wasser. Das Baryumsalz konnte nicht erhalten werden, da es sich alsbald zersetzt. *Ldt.*

E. Péchard. Mémoire sur l'acide permolybdique et les permolybdates[2]). — Die schon seit längerer Zeit bekannte Reaction zwischen Molybdaten und Wasserstoffsuperoxyd, eine sehr empfindliche Gelbfärbung der Lösung, ist von Péchard eingehend untersucht. Hierbei entstehen Permolybdate. Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf die neutralen — enthaltend 1 Mol. Base auf 1 Mol. Säure — Salze anders ein als auf die sauren. Auf die neutralen Alkalimolybdate wirkt eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung gar nicht ein, eine concentrirte Lösung dagegen färbt die Molybdatlösung gelb, eine Färbung, die aber allmählich beim Stehen, schneller in der Wärme verschwindet. Die sauren Salze dagegen reagiren sehr leicht mit Wasserstoffsuperoxyd, die Färbung ist beständig, und beim Eindampfen erhält man die gelben Permolybdate. Die Reaction ist so ausgesprochen, dafs die in Wasser nicht oder schwer löslichen Molybdate leicht sich in Superoxydlösung auflösen. — Analysirt wurden die Permolybdate in der Weise, dafs die Permolydänsäure durch Glühen im Verbrennungsrohre bestimmt wurde, der entweichende Sauerstoff wurde gemessen; das Alkali wurde von der Molybdänsäure dann durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff getrennt, wobei das Alkali als Chlorid zurückbleibt, das Molybdän als flüchtiges Chlorhydrin entweicht, dessen

---

[1]) Compt. rend. 116, 1441—1444. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 28, 537—565.

Lösung beim langsamen Eindampfen in der Porcellanschale alle Molybdänsäure zurückläfst. Die Analysen stimmen sehr gut überein. Die Ammoniaksalze braucht man nur für sich allein auf etwa 440° zu erhitzen, dann entweicht alles Ammoniak, die Säure bleibt zurück. Das Molybdänchlorhydrin ist in Aether löslich. Aus der Lösung scheiden sich lange, farblose Prismen aus. Ein Gemisch von einem Chlorid mit Molybdänchlorhydrin läfst sich auf diese Weise trennen. Alles Chlorhydrin geht in die ätherische Lösung. — Die Permolybdänsäure läfst sich auf verschiedenen Wegen erhalten: durch Oxydation der verschiedenen Molybdänoxyde, sowie des Molybdäns selbst und durch Zersetzen des Baryumsalzes. Das Bioxyd, MoO_2, wurde zu diesem Zwecke durch Zersetzen einer salz- oder schwefelsauren Lösung von Ammonmolybdaten durch den elektrischen Strom dargestellt. Die Flüssigkeit wird hierdurch intensiv roth gefärbt und dann mit Ammoniak ausgefällt. Gut gewaschen löst es sich dann in Wasser. Das blaue Oxyd wird erhalten durch Oxydation von Ammonmolybdat mit Jodkalium und Salzsäure. Es löst sich ebenfalls in reinem Wasser. Die so erhaltene Permolybdänsäure bildet kleine gelbe, sehr lösliche Krystalle. Sie wird nur von Salzsäure angegriffen und hierbei zu Molybdänsäure reducirt. Stärkere Reductionsmitel, wie Ferrosulfat, verwandeln sie in das blaue Oxyd. Die Permolybdänsäure krystallisirt gemäfs der Formel $HMoO_4 + 2H_2O$ mit 2 Mol. Wasser, die bei 100° entweichen. Die Salze der Permolybdänsäure wurden erhalten durch Erwärmen der gewöhnlichen Molybdate mit Wasserstoffsuperoxyd. Das Ammonsalz bildet kleine, rhombische Prismen, wenig löslich in Alkohol, jedoch haben diese Lösungen in hohem Grade die Eigenschaft, sich zu übersättigen. Beim Erhitzen des Salzes entweicht Wasser und Stickstoff, hervorgerufen durch theilweise Oxydation des Ammoniaks durch den Sauerstoff. Das Kaliumsalz ist äufserlich dem anderen ähnlich, in kaltem Wasser wenig, in warmem mehr löslich. Beim Kochen wird es langsam zersetzt. Die Alkohollösungen zeigen ebenfalls das Phänomen der Uebersättigung sehr ausgeprägt. Das Natronsalz ist sehr löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, in denen es sich bei 80° wieder löst. Das Magnesiumsalz, ebenfalls sehr löslich in Wasser, krystallisirt mit 10 Mol. Wasser in feinen Nadeln, die bei 70° sich wieder im Krystallwasser lösen. Das Baryumsalz krystallisirt in mikroskopischen Octaëdern mit 2 Mol. Wasser. Von Permolybdaten der Schwermetalle, erhalten durch Umsetzung des Ammoncyanmolybdats mit den entsprechenden Schwermetallsalzen, wurde

dargestellt das Kupfersalz. Es bildet ein gelbes Pulver, $Cu(MoO_4)_2 + H_2O$, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Aehnlich ist das Thalliumsalz. Das Silbersalz bildet gelbe, wasserfreie Octaëder. Das Mercurosalz ist ein orangegelbes Pulver, unlöslich in Ammoniumnitrat. Fügt man zu den Lösungen der Alkalipermolybdate Alkali hinzu, so bilden sich die Molybdate wieder zurück. Man hat eine Permolybdänsäure und nicht eine Verbindung von Molybdat mit Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen. Dies geht aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure und Alkali hervor; aufserdem ist Silberpermolybdat ohne Wasserstoff, mufs also ein Superoxydsalz sein. Um Molybdate als Reagens für Wasserstoffsuperoxyd zu verwerthen, mufs man dieselben in stark schwefelsaurer Lösung anwenden. *Ldt.*

M. Krieg. Zur Gewinnung von reinem Wolfram [1]). D. R.-P. Nr. 66177. — Aus Wolframerzen sollen durch Zusatz von Retortenkohle Lichtbogenelektroden geformt werden. Gegen den Lichtbogen wird alsdann Chlor geleitet, welches die reducirten Metalle in Chloride überführen soll. Aus diesen wird nun Wolframsäure dargestellt, welche mit Kokspulver abermals zu Lichtbogenelektroden geformt und beim Durchleiten des Stromes schliefslich zu Wolfram reducirt wird. *Bs.*

W. H. Wahl. Beobachtungen über Wolframeisen [2]). — Legirungen von Wolfram und Eisen erwiesen sich als nicht homogen. Schliefst man dieselben mit Königswasser auf und schmilzt man mit Kaliumnatriumcarbonat, so bleibt ein schwerer, schwarzer, unlöslicher Rückstand, welcher ohne weitere Prüfung als Wolfram angesehen wird. Das Verhältnifs von Eisen zu Wolfram in dem aufschliefsbaren Theil der Legirung führt zu der Annahme einer Verbindung Fe_4Wo. *H.*

Th. Poleck u. Bruno Grützner. Ueber eine krystallisirte Eisenwolframlegirung [3]). — Ein 80 Proc. Wolfram enthaltendes Wolframeisen wurde zeitweise auf elektrolytischem Wege aus Wolframit hergestellt. Bei der Untersuchung dieser Legirung ergab sich, dafs dieselbe aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzt ist. Sie enthält nämlich 1. kohlenstofffreie, gut ausgebildete Krystalle, welche nach Hintze und Milch trigonale Prismen mit Basis vorstellen und jedenfalls dem hexagonalen System angehören. Dieselben ritzen Topas und sind ungefähr so hart wie Korund. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $FeWo_2$; 2. eine

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 50. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 252; nach Proc. Franklin Institut. **134**, Decemberheft. — [3]) Ber. **26**, 35—38.

kohlenstoffhaltige, ebenfalls krystallinische Grundmasse, welche 78,73 Proc. Wo, 15,94 Proc. Fe und 5,03 Proc. C enthielt; diese Zahlen führen zu der Formel $Fe_2 Wo_3 C_3$. Es fehlt indefs der Nachweis, dafs diese Grundmasse eine einheitliche chemische Verbindung ist. *H.*

Edgar F. Smith und Owen L. Shinn. **Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid**[1]. — Die Untersuchung wurde analog derjenigen über Molybdänylchlorid[2]) geführt. Das Ausgangsproduct wurde in gleicher Weise dargestellt. Ammoniak wirkt aber, im Gegensatz zu Molybdänylchlorid, in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur sehr wenig ein, und erst bei starker Hitze entsteht der entsprechende schwarze Körper, dessen Zusammensetzung zu $W_4 N_4 O_4 H_2$ gefunden wurde. Sein chemisches Verhalten gegen Salzsäure, Salpetersäure, Silberlösung ist genau wie bei der schwarzen Molybdänverbindung. Auflösung in Schwefelsäure, selbst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 250°, gelang nicht. Jedenfalls ist anzunehmen, dafs der Körper analog dem Molybdänkörper zusammengesetzt ist, vor Allem, dafs er metallisches Wolfram enthält. *Ldt.*

Edgar F. Smith und Herman L. Dieck. **Ein krystallisirtes wolframsaures Chromoxyd**[3]. — Durch Zusammenschmelzen von Kaliumbichromat mit der äquivalenten Menge Wolframsäure bis zum Aufhören der anfangs eingetretenen Gasentwickelung, Auslaugen der Schmelze nach einander mit Wasser, Natronlauge, Ammoniak und Wasser, und Trocknen bei 100° erhielten die Verfasser ein braunes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von braun gefärbten und grünen Krystallen erwies. Von letzteren liefsen sich die braun gefärbten auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Königswasser trennen. Sie wurden auf zwei Weisen analysirt: durch Erhitzen im Wasserstoffstrome, Eindampfen mit Königswasser und Ausziehen mit Ammoniak (wodurch Wolfram in Lösung gebracht wurde) — eine Reihe von Operationen, die mehrmals wiederholt werden mufsten, um das Wolfram vollständig vom Chrom zu trennen — und ferner durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Aufnehmen der Schmelze mit Wasser und Eindampfen mit Salzsäure — wodurch die Wolframsäure unlöslich gemacht wurde. Uebereinstimmend führten die Analysen zur Formel $Cr_2 O_3 . 5 W O_3$. *Br.*

G. Wyrouboff. **Ueber die Krystallform der Metawolfra-**

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 381—383. — [2]) Daselbst, S. 374—380. — [3]) Daselbst 5, 13—14.

mate[1]). — Die optische und krystallographische Untersuchung einer sehr ausgedehnten Reihe von Salzen der Metawolframsäure mit den verschiedensten Metallen wurde durchgeführt und gab werthvolle Aufschlüsse über die Symmetrieverhältnisse und den Isomorphismus derselben. *R.*

Henri Moissan. Sur la préparation de l'uranium à haute température[2]). — Moissan benutzt den elektrischen Ofen zur Darstellung von Uranium. Er mischt den Rückstand von geglühtem Urannitrat, bestehend aus den beiden Oxyden U_2O_3 und U_3O_4 mit einem schwachen Ueberschufs von Kohlenpulver und prefst die Mischung in einen Kohlentiegel, der im elektrischen Ofen einem Strome von 450 Amp. und 60 Volt ausgesetzt wird. Innerhalb weniger Minuten ist alles reducirt, und das Uranium befindet sich nach dem Erkalten am Boden des Tiegels als metallischer Klumpen, der einen glänzenden Bruch hat, sehr hart ist und beim Reiben lebhaft leuchtende Funken giebt. Das so erhaltene Metall ist aber nicht rein, sondern enthält noch etwa 10 Proc. Kohlenstoff. Ueber die Reinigung will Moissan später berichten. *Ldt.*

W. F. Hillebrand. Darstellung und specifisches Gewicht des krystallisirten Urandioxyds[3]). — Urandioxyd, nach Wöhler aus Uranylchlorid, UO_2Cl_2, durch Verdampfen mit Chlornatrium und Salmiak und Schmelzen des Rückstandes dargestellt, soll nach Uhrlaub auch Stickstoff enthalten. Verfasser hat die Versuche wiederholt und dabei nur Wöhler's Angaben bestätigen können. Man arbeitet beim Schmelzen am besten unter Ausschlufs von Luft. Da das Dioxyd leicht noch Trioxyd enthält, ist sein Aussehen wechselnd zwischen tiefbraun und schwarz, je nach den Mengen von Trioxyd. Eine Reihe von Bestimmungen des specifischen Gewichtes ergab für das reinste Material 10,95, auf Wasser bei 4° und Luftleere bezogen. *Ldt.*

W. F. Hillebrand. Ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thorerde und Urandioxyd[4]). — Durch Schmelzen von Thorerde, einem Uranoxyd und Borax wurde künstlicher Uraninit dargestellt. Nach reichlichem Erhitzen erhielt man beim Erkalten ein Aggregat von schwarzen Octaëdern, nachdem man alles Lösliche durch Wasser und verdünnte Salzsäure entfernt hatte. Dabei ergab es sich, dafs die Structur dieser Krystalle vollständig die gleiche blieb, ob man noch Thorerde zugefügt hatte oder nicht.

---

[1]) Bull. soc. chim. 9, 63—69. — [2]) Compt. rend. 116, 347—349. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 243—248. — [4]) Daselbst, S. 249—251.

Die schwarzen Krystalle waren so gut wie reines Urandioxyd, vom specifischen Gewicht 10,50 bis 10,74. *Ldt.*

L. Michel. Krystallform des neutralen Natriumuranats[1]). — Das durch Zersetzung von Uranmolybdat mit Kochsalz erhaltene UO_4Na_2 krystallisirt rhombisch. (001) (110) (010). Winkel (110) : $(\bar{1}10) = 58^0 36'$. Starke Doppelbrechung. *v. Lb.*

A. Mourlot. Analyse einer vanadinhaltigen Steinkohle[2]). — Verfasser hat eine in der Republik Argentinien, Provinz Mendozza, gefundene Steinkohle analysirt und in der Asche derselben 38,5 Proc. Vanadinpentoxyd gefunden. Da die betreffenden Steinkohlenlager gröſsere Ausdehnung haben, glaubt Verfasser, daſs man sie bald als Quelle zur Gewinnung von Vanadin benutzen wird. *Mt.*

Gerhard Krüſs. Ueber die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins[3]). — Sulfovanadinate lassen sich auch auf trockenem Wege darstellen. Norblad hatte bei einer Schmelze grüne Krystalle erhalten, welche von Krüſs, allerdings nur qualitativ, als ein Natriumsulfovanadinat bestimmt werden konnten, obgleich sie sich grün, nicht roth lösten, was er auf eine Reduction durch beigemengtes Ferrosulfat zurückführt. Durch eigene Schmelzen von Vanadinsäure, Soda und überschüssigem Schwefel erhielt er ein ziemlich unbeständiges Sulfovanadinat der Zusammensetzung Na_3VS_3O. Es schmilzt zu einer rothen Schmelze, löst sich nach dem Erkalten in Wasser mit rother Farbe, die aber bald verschwindet. Auf diesem Wege lassen sich nur Natriumsalze darstellen, die anderen zersetzen sich. Der nasse Weg ist jedenfalls vorzuziehen. *Ldt.*

Gold.

Theodor Wilm. Ueber ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus[4]). — Eine dem Verfasser zur Untersuchung übersandte Probe von Gold aus dem Kaukasus enthielt etwa 8 bis 9 Proc. Palladium, war aber frei von allen übrigen Platinmetallen. Hierbei wurde ein eigenthümliches Verhalten des Palladiums bemerkt. Während nämlich sonst beim Behandeln von Palladium mit Königswasser, Eindampfen und Aufnehmen mit Chlorammonium lösliches Palladiumchlorürchlorammonium entsteht, bildet sich bei Gegenwart von überschüssigem Gold nur

[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 266. — [2]) Compt. rend. 117, 546—548. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 264—266. — [4]) Daselbst 4, 300—302.

das unlösliche Chloriddoppelsalz $2 NH_4Cl . PdCl_4$, so dafs sich die beiden Metalle auf diese Weise sehr leicht trennen lassen. Goldchlorid verhindert also die Reduction von Palladiumchlorid vollständig. *Ldt.*

R. C. Maclaurin. Die Auflösung von Gold in einer Lösung von Cyankalium [1]). — Bei der Auflösung von Gold in Cyankalium werden für jedes Goldatom zwei Atome Sauerstoff verbraucht. Die Geschwindigkeit der Auflösung des Goldes nimmt bei steigender Concentration des Cyankaliums erst zu und dann wieder ab. Die Abnahme rührt her von einer Abnahme der Löslichkeit des Sauerstoffs in Cyankaliumlösung, wenn deren Concentration steigt. *Bdl.*

M. Knoertzer. Extraction de l'or de ses minerais, par le cyanure de potassium [2]). — Die Abhandlung enthält eine zusammenfassende Uebersicht über die verschiedenen Gewinnungsweisen des Goldes je nach der Art seines Vorkommens und läfst sich im Auszuge daher nicht wiedergeben. *Bs.*

Ch. Butters und John Edward Clennell. Chemische Untersuchung des Cyankaliumprocesses für die Extraction des Goldes [3]). — Die Extraction des Goldes durch Cyankalium beruht auf der Reaction: $2 Au + 4 KCN + O = 2 KAu(CN)_2 + 2 KOH$. Man gebraucht jedoch mehr als die theoretische Menge Cyankalium, weil sich die Cyankaliumlösung zersetzt, und ferner in Folge des Eisengehaltes der Erze, wobei sich Blutlaugensalz bildet. Man wendet eine 6 proc. Lösung an. Wird die Lösung sauer oder wird der Luftzutritt verhindert, so schlägt sich das Gold nieder. Sonst wird das Gold durch Zinkspäne gefällt. Oder man fällt die Goldlösung mit Natriumamalgam, wobei alles Cyan als Cyannatrium wiedergewonnen wird. Der Zinkschlamm wird mit Sand geschmolzen, wobei das Zink verbrennt. *Ldt.*

C. Moldenhauer. Extraction des Goldes mittelst Cyankali nach Pat. Nr. 47 358 [4]). D. R.-P. Nr. 66 764. — Man setzt dem Cyanbade Stoffe zu, die leicht Sauerstoff abgeben, wie Ferricyan, übermangansaure, chromsaure etc. Salze. Dadurch wird die Extraction beschleunigt und der Verbrauch von Cyan vermindert. *Ldt.*

C. A. Hering [5]) besprach den Pyrite smelting process. Dies ist ein Schmelzprocefs, mittelst dessen Goldquarze, Dürrerze und

---

[1]) Chem. News **67**, 191. — [2]) Bull. soc. chim. **9**, 529—541. — [3]) Chem. Centr. **64**, II, 545—546; Monit. scientif. **7**, 47—53. — [4]) Ref.: Ber. **26**, 340. — [5]) Chemikerzeit. **17**, 1788.

sog. rebellische Erze mit Kiesen zusammen verschmolzen werden, um die in den genannten Erzen enthaltenen Edelmetalle in einen Stein anzusammeln; bei diesem Procefs sind die Kiese nicht als Brennstoff zu betrachten. Auf eine Bemerkung von Dürre[1]) gelegentlich des Aufsatzes von Hering mufs hier hingewiesen werden. *Cr.*

Henry Louis. Versuche über das specifische Gewicht von Gold in Goldsilberlegirungen[2]). — Legirungen, welche 2,62 bis 4,11 Thle. Silber auf 1 Thl. Gold enthielten, wurden mit Salpetersäure behandelt, mit heifsem Wasser gewaschen und unter Wasser im Vacuum 30 Stunden aufbewahrt. Das specifische Gewicht der Proben variirte von 20,20 bis 20,36, Temperatur 15°, und betrug im Mittel 20,3. Eine Legirung mit 5,17 Thln. Silber auf 1 Thl. Gold hinterliefs Gold vom spec. Gew. 21,8; doch ist dieses Resultat zweifelhaft. Jedenfalls bleibt das Gold in der Legirung nach dem Ausziehen des Silbers in einer dichteren Modification als das ausgehämmerte reine Gold zurück. Beim Aushämmern verringert sich allerdings das Volumen des Rückstandes, aber nur deshalb, weil die mechanischen Zwischenräume verkleinert werden. Die Räume zwischen den Atomen werden vergröfsert. *Rh.*

T. K. Rose. Die Verflüchtigung von Gold[3]). — Durch Erhitzen kleiner Mengen Gold auf Temperaturen von 1045 bis 1300° wird die Verflüchtigung dieses Metalles und seiner Legirungen untersucht. Auch hier erweist sich, wie überall, der Dampfdruck als eine stark ansteigende Temperaturfunction (bei 1245° viermal so grofs als bei 1090°). In Kohlenoxydatmosphäre treten besonders grofse Verluste an Gold auf, geringere dagegen in Leuchtgas; Kupfer befördert die Verflüchtigung sehr, weniger aber die leicht flüchtigen Metalle. Die Dampfspannung scheint mit der Oberflächenspannung in engem Zusammenhang zu stehen, indem Legirungen mit grofser Oberflächenspannung geringere Verluste zeigen. *Bs.*

Theodor Wilm. Ueber quecksilberhaltige Goldkrystalle[4]). — Verfasser fand, dafs man durch Behandeln von fein vertheiltem (ausgefälltem) Gold mit einem schwachen, noch flüssigen Natriumamalgam unter Wasser und nachherigem Entfernen des Quecksilbers durch Kochen mit Salpetersäure stark glänzende, bis 3 mm

[1]) Chemikerzeit. 17, 1825. — [2]) Chem. News 68, 167—168; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 913. — [3]) Chem. News 67, 189—190; Ref.: Chem. Centr. 64. I, 926. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 325—334.

lange monokline Prismen von Gold erhält. Dieselben waren jedoch alle noch quecksilberhaltig, bis zu 11,45 Proc. Hg, das nur durch Glühen entfernt werden konnte. Hierbei behielten die Krystalle ihre Structur. Als die geeignetsten Bedingungen für die Bildung der Krystalle fand Wilm die Anwendung von recht schwachem Natriumamalgam, von frisch gefälltem Gold und von Wärme zur Zersetzung des Amalgams. Hierbei tritt eine eigenthümliche Färbung des Wassers auf, von rosenroth bis dunkelviolett, bis alles Alkali gelöst ist, oder es bilden sich auf dem Amalgam blutrothe Fleckchen, welche sich allmählich der übrigen Flüssigkeit mittheilen. Filtrirt man diese gefärbte Lösung und läfst stehen, so tritt sehr langsam Entfärbung ein und Ausscheiden eines schwarzen Pulvers; schneller geschieht dies beim Ansäuern oder Eindampfen auf dem Wasserbade. Das schwarze Pulver ist reines Gold in einer neuen Modification. Mit Quecksilber allein bildet sich dies Pulver nicht. Es löst sich in Alkalien und läfst sich *nicht* mit Quecksilber amalgamiren. *Ldt.*

E. A. Schneider. Zur Kenntnifs der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs[1]. — Verfasser präcisirt die Resultate der Müller'schen Arbeiten über den Cassius'schen Goldpurpur[2] dahin, dafs derselbe ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure ist. Der Goldpurpur wurde dargestellt nach Müller. Die Lösung wird coagulirt von verdünnten Säuren und einer Reihe von Salzen, desgleichen beim Erhitzen unter Druck, dagegen nicht von concentrirten Säuren. Die Lösung läfst sich unverändert bis zur Gallerte eindampfen und dann wieder auflösen. Zusatz von Cyankalium entfärbt die Lösung unter Zinnsäureausscheidung. Quecksilber entfärbt die Lösung gleichfalls unter Goldaufnahme. Beim Dialysiren der stark salzsauren Lösung hinterbleibt fein vertheiltes Gold u. s. w. Der Goldpurpur entsteht sofort bei Zusatz von einigen Tropfen Goldchlorid und etwas Zinnchlorür zu wasserlöslicher Zinnsäure. Das Hydrosol des Goldes scheint für sich nicht beständig, da es noch nicht gelungen ist, es zu isoliren. Die wasserlösliche Zinnsäure wurde wie folgt dargestellt: Sehr verdünnte Zinnchloridlösung wurde in sehr schwaches Ammoniakwasser gegossen, der Niederschlag durch Wasser wieder gelöst. Durch Dialyse erhielt man das Hydrosol, das 5,164 g Zinnsäure im Liter enthielt. Dasselbe wird von verdünnten Säuren coagulirt, gegen starke Säuren ist es beständig. Ammoniak und eine Reihe Salze coaguliren es auch. Durch Ein-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 5, 80—83. — [2] J. pr. Chem. 30, 252.

leiten von Schwefelwasserstoff bleibt es scheinbar unverändert, wird aber dann beim Erhitzen gelb und scheidet beim Versetzen mit Salzsäure das Hydrogel des Zinnsulfids aus. Durch Zinnchlorürlösung entsteht unter Trübung und Gelbfärbung Zinnsesquioxyd, $SnO_2 + SnCl_2 + H_2O = Sn_2O_3 + 2HCl$. Durch Dialyse erhält man daraus eine gelbe, neutrale, stark reducirende Flüssigkeit, die mit Goldchlorid Goldpurpur und mit Ferricyankalium und Ferrichlorid Berlinerblau bildet. *Ldt.*

Gerhard Krüfs u. F. W. Schmidt. Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold[1]). — Nachdem Verfasser schon früher die Thomsen'schen Resultate der Einwirkung von Brom auf Gold, wobei $Au_2Br_4 = AuBr_3 . AuBr$ entstehen soll, als nicht begründet zurückgewiesen hatten, haben sie diese Versuche nochmals aufgenommen, da Petersen[2]) zu den Resultaten von Thomsen gekommen war. Dabei wurde genau nach den Angaben Thomsen's mit sehr sorgfältig gereinigtem Brom und Gold gearbeitet, nur wurde nicht auf dem Wasserbade unter 70°, sondern im Vacuum bei 15 bis 18° über frischem Natronkalk und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Wie nämlich gefunden wurde, zersetzt sich Goldbromid bereits bei 60° beträchtlich. Verfasser glauben diesem Verfahren die entgegengesetzten Resultate von Thomsen und ebenso von Petersen zuschreiben zu sollen. Schon gleich bei der ersten Einwirkung von Brom wurde die der Bildung von $AuBr_2$ entsprechende Gewichtszunahme beträchtlich überschritten; bei weiteren Einwirkungen wurde das Gewicht von $AuBr_3$ vollständig erreicht. *Ldt.*

Gerhard Krüfs und F. W. Schmidt. Ueber die Doppelhalogenverbindungen des Goldes[3]). — Gelegentlich einer Untersuchung von Petersen (J. pr. Chem. **46**, 328) zeigen die Verfasser, dafs die von Petersen für die Aufnahme von Chlor durch Gold gefundenen Zahlen darauf hindeuten, dafs mehr Chlor aufgenommen wird, als der Formel $AuCl_2$ entspricht, während Thomsen (J. pr. Chem. **13**, 338) die Bildung dieser Verbindung annimmt. Die von Thomsen (l. c.) und Petersen untersuchte Einwirkung von Brom auf Gold hatte diese beiden Forscher zur Annahme geführt, dafs Goldbromür, $AuBr_2$, das Endproduct der Reaction sei; von Verfassern angestellte Versuche ergaben dagegen, dafs die Reaction erst mit der Bildung von Goldbromid, $AuBr_3$, aufhört. *Br.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 421—427. — [2]) J. pr. Chem. **46**, 328—335. — [3]) Daselbst **47**, 301—302.

Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin.

A. Joly. Propriétés physiques du ruthénium fondu[1]. — Joly konnte mehrere Kilo dieses Metalles von grofser Reinheit darstellen. Während es am Knallgasgebläse nicht schmilzt, schmilzt es im elektrischen Ofen in kleinen Tröpfchen von 1 bis 2 g. Man kann die Oxydation fast ganz verhindern, wenn man es plötzlich in eine über den Schmelzpunkt erhitzte Atmosphäre bringt; dann aber überzieht es sich beim Erkalten mit einer Schicht Oxyd, die man durch Behandeln mit Königswasser, Fluorwasserstoff und mit Wasserstoff entfernt. Das Metall sieht dann eher wie Eisen als wie Platin aus, ist so hart wie Iridium, spröde und von krystalliner Structur. Seine Dichte bei 4° ist 12,063. Es ist viel schwieriger zu schmelzen als Rhodium und Iridium. Die genaue Temperatur ist noch nicht bestimmt. Osmium schmilzt hierbei noch nicht. *Ldt.*

Louis Mangin. Sur l'emploi du rouge de ruthénium en anatomie végetale[2]. — Das Rutheniumroth wird zum Färben der Pectinstoffe bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen empfohlen. Es ist ammoniakalisches Rutheniumoxychlorür. *v. Lb.*

S. M. Jörgensen. Zur Kenntnifs der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. Vergl. S. 427. *Bdl.*

P. Petrenko-Kritschenko. Zur Kenntnifs der Palladiumsulfide[3]. — Verfasser hat versucht, ein einwandfreies Palladiumsulfür, PdS, darzustellen, da die bis jetzt dargestellten Körper dieser Zusammensetzung keineswegs rein waren. Indem er eine schwach salzsaure Lösung eines Palladiumoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff fällte, erhielt er einen schwarzen, amorphen Niederschlag, der mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether gewaschen und, bei 150° im Kohlensäurestrom getrocknet, 74,85 und 74,73 Proc. Pd und 25,6 resp. 25,64 Proc. S enthielt, anstatt 76,86 resp. 23,14 Proc. Auch Erwärmen von Kaliumpalladiumchlorür, K_2PdCl_4, im Schwefelwasserstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 150 bis 300°, führte nicht zum Ziele; es wurde eine Reihe von Substanzen gefunden, die, theils schwefelreicher, theils schwefelärmer, jedenfalls nur Gemische verschiedener Sulfüre darstellten. *Ldt.*

---

[1] Compt. rend. **116**, 430—431. — [2] Daselbst, S. 653—656. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 247—250.

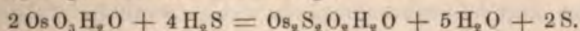
Wl. Gulewitsch. Ueber die Verarbeitung von Osmiumrückständen [1]). — Die Verarbeitung von Osmiumrückständen, hauptsächlich von histologischen Arbeiten, geschieht nach Gulewitsch am besten, indem man, falls sie frei von organischen Körpern sind, den Niederschlag des metallischen Osmium filtrirt, mit verdünnter Salzsäure von Zink befreit, gut wäscht und bei niederer Temperatur trocknet. Dann oxydirt man das trockene Pulver vorsichtig im Sauerstoffstrome und fängt die Ueberosmiumsäure in einem mit Kältemischung gekühlten U-Rohre auf. Man darf nur sehr vorsichtig erwärmen. Die Reste, welche organische Stoffe enthalten, oxydirt man mit Königswasser, destillirt zwei Drittel der Lösung, davon abermals zwei Drittel und reducirt das Destillat mit überschüssigem Zink unter Erwärmen, um das Metall grobkörnig zu erhalten. Dann wird getrocknet und behandelt wie oben. Die Ueberosmiumsäure wird beim Destilliren anfangs oft in öligen Tropfen erhalten. Dieselben enthalten wahrscheinlich noch organische Substanzen. *Ldt.*

A. Joly und M. Vèzes. Sur l'osmium métallique [2]). — Das metallische Osmium kann im elektrischen Ofen im Kohlentiegel geschmolzen werden; ein Kohlensäurestrom verhindert Oxydation und Verflüchtigung. Das Metall ist blaugrau und glänzend und von krystallinischem Bruch; es ist sehr hart, ritzt Quarz, aber nicht Topas. An der Luft oxydirt es sich nicht. Osmium ist in seinem ganzen Verhalten dem Ruthenium vergleichbar und ist mit ihm den Paaren Rhodium-Iridium, Platin-Palladium gegenüber zu stellen. *Ldt.*

Hermann Moraht und Carl Wischin. Beiträge zur Kenntnifs des Osmiums [3]). — Verfasser nahmen die Darstellung von Osmiumsalzen von Neuem auf, weil die bis jetzt vorliegenden Kenntnisse darüber auf unreines Material basirt sind. Ihr Ausgangsmaterial, Kaliumosmiat, wurde völlig gereinigt durch Destillation mit Salpetersäure, Aufnehmen des Destillates in Kalilauge, Verdünnen der Lösung, Behandeln mit Alkohol und Auskrystallisiren. Die rothen Krystalle wurden gut mit verdünntem Alkohol gewaschen. Die Analyse zeigte die völlige Reinheit des Salzes, das auch keine Iridiumreaction mehr gab. — Nach früheren Autoren setzt eine dem Sonnenlichte ausgesetzte Kaliumosmiatlösung ein schwarzes Pulver ab, das von verschiedenen Autoren verschieden angesprochen wurde. Die reine Substanz giebt selbst nach tagelangem Stehen nur eine spurenweise Fällung.

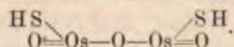
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 126—128. — [2]) Compt. rend. 116, 577—579. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 153—179.

Dieselbe wird erst vollständig durch längeres Kochen, Versetzen mit Alkohol und, um die Bildung von Ueberosmiumsäure zu vermeiden, Einblasen eines Wasserstoffstromes. Das schwarze Pulver ist schwer zu filtriren, wurde nach gutem Auswaschen über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und analysirt. Nach mehrfachen Versuchen, bei denen einerseits gefunden wurde, dafs der Körper sich im Wasserstoffstrome nur zum Theil reduciren läfst, ferner, dafs aus einer alkalischen, sehr geringe Osmiummengen enthaltenden Lösung das Osmium sich durch den elektrischen Strom niederschlagen läfst, und aufserdem, dafs Ueberosmiumsäure, in einer Wasserstoffatmosphäre über glühendes Kupfer geleitet, zu Metall und Wasser reducirt wird. Demnach geschah die Analyse derart, dafs an das Verbrennungsrohr, welches das schwarze Pulver in einem Schiffchen enthielt, zwei enge Röhrchen mit Kupferspänen und ein Chlorcalciumrohr angefügt wurden. Dann wurde im Wasserstoffstrome reducirt. Gefunden wurde als Mittel: $Os = 74{,}28$, $O_4 = 24{,}93$, Differenz $(H_2) = 0{,}79$. Die theoretischen Zahlen für H_2OsO_4 sind 74,29, 24,95, 0,76. Die Differenz war Wasser, wie sich daraus ergab, dafs statt des Wasserstoff- ein Kohlendioxydstrom benutzt wurde, wobei $H_2O = 7{,}16$ anstatt 7,01 Proc. gefunden wurde. Der Körper ist demnach freie, reine Osmiumsäure, H_2OsO_4, ein schwarzes, feines Pulver, das an feuchter Luft, in Salpetersäure oder Königswasser sich zu Ueberosmiumsäure oxydirt, in alkoholhaltigem Wasser dagegen beständig ist. In Salzsäure ist es nur beim Kochen mit grüner Farbe löslich. Gegen Schwefelsäure ist es beständig. Die trockene Säure reagirt heftig in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, wobei sich unter Schwefelabscheidung ein braunes Pulver bildet, das in Salzsäure und Salpetersäure unter Zersetzung löslich ist. Eine Analyse nach der Methode von E. v. Meyer[1]) ergab die Zusammensetzung $Os_2S_2O_2H_2O$ gemäfs der Gleichung:



$$2\,OsO_3H_2O + 4\,H_2S = Os_2S_2O_2H_2O + 5\,H_2O + 2\,S.$$

Dafs diese auf trockenem Wege dargestellte Verbindung Wasser enthält, spricht für die Anwesenheit fest gebundener OH- und SH-Gruppen. Auch scheint eine Reduction des sechswerthigen Osmiums zum vierwerthigen eingetreten zu sein, wofür die Entstehung freien Schwefels spricht. Der Körper ist demnach als eine Sulfosäure aufzufassen von der Constitution:



[1]) J. pr. Chem. [2] 16, 77.

Dafür sprachen auch seine Reactionen. Er löst sich in Soda unter Kohlensäureentwickelung, und bei Einwirkung von Soda und Jodäthyl entsteht Mercaptan und Osmiumdioxyd. Bei Einwirken von Schwefelwasserstoff in der Hitze bildet sich unter starkem Erglühen Schwefelosmium, OsS_2, gemäfs der Gleichung: $Os_2O_3(SH)_2 + 2H_2S = 2OsS_2 + 3H_2O$. — Die bisher bekannten Halogenverbindungen wurden auf trockenem Wege durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Osmiumpulver dargestellt, wobei es grofse Schwierigkeit verursachte, die Gemische zu trennen. Auch Versuche, anstatt des Chlorstromes ein Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd zu benutzen, um das unangegriffene Osmium zu chloriren, hatten keine befriedigenden Resultate. Dagegen gelang die Darstellung auf nassem Wege. Die vorher beschriebene Osmiumsäure löst sich beim Kochen mit olivengrüner Farbe in Salzsäure unter Chlorentwickelung. Da die Lösung beim Eindampfen ein schwarzes Pulver absetzt, so wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eingetrocknet, wobei sich schöne sechsseitige Pyramiden bildeten. Sie sind in feuchtem Zustande olivengrün, ganz trocken dagegen mennigroth. Aus Wasser und Alkohol kann man den Körper umkrystallisiren. Die Analysen ergaben eine Substanz der Zusammensetzung Os_2Cl_7, $7H_2O$. Die Analyse geschah in der Weise, dafs mit Wasserstoff zu Osmium reducirt und die gebildete Salzsäure über Kalilauge aufgefangen wurde. Der Körper ist ein Gemisch, das leicht durch Zusatz von Chlorkalium in seine Bestandtheile, $OsCl_4$ und $OsCl_3$, zu zerlegen ist. Chlorkalium fällt schöne rothe Octaëder und Würfel von K_2OsCl_6 aus, und aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Eindampfen $OsCl_3 . 3H_2O$ in dunkelgrünen Krystallen. Bei der Reduction der Osmiumhalogenide entsteht immer ein gelblichweifser Anflug im Rohre, der nach qualitativer Prüfung Osmium und Chlor enthielt. Er wurde auch von Anderen beobachtet und ist wahrscheinlich $OsCl_8$, analog der Bildung geringer Mengen Ueberosmiumsäure bei Reduction der Osmiumsäure. — In ähnlicher Weise wurde ein Bromid darzustellen gesucht, nachdem auch hier der trockene Weg zu keinem Resultate geführt hatte. Die Osmiumsäure löst sich bei längerem Kochen in Bromwasserstoffsäure auf mit dunkelrothbrauner Farbe. Das Eintrocknen verursachte auch hier dieselben Schwierigkeiten wie beim Chlorid. Man erhält schliefslich rothbraune Prismen, die sich aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiren lassen. Der entstehende schwarze Niederschlag war ein Oxybromid. In dem Bromid mufste, da der helle Anflug ziemlich beträchtlich war,

das Brom und damit das Osmium indirect mit Silber bestimmt werden. Die Substanz ergab sich als Os_2Br_9, $6H_2O$. Eine Zerlegung mit Chlorkalium, wie beim Chlorid, gelang jedoch nicht. Unterbricht man die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure vor vollständiger Lösung, so zeigt sich, dafs die noch ungelöste Substanz ein Oxybromid ist. — Mit Jod verbindet sich die Osmiumsäure auf trockenem Wege selbst im geschlossenen Rohre bei 260° nicht. Daher wurde die Darstellung auf nassem Wege versucht analog derjenigen des Chlorids und Bromids. Hierbei entsteht nach langstündigem Kochen eine dunkelbraune Lösung, deren Eintrocknen ebenfalls nur im Vacuum geschehen konnte, wobei die letzten Spuren Jodwasserstoff sich nur sehr schwierig entfernen liefsen. Im trockenen Zustande, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bildet es violettschwarze, metallglänzende Rhomboeder, die sehr hygroskopisch sind. Zur Analyse wurde durch vorsichtiges Erwärmen im Kohlensäurestrome die Abwesenheit von Wasser und durch vorsichtiges Erhitzen für sich die Abwesenheit von Sauerstoff constatirt, so dafs also nur Osmium und Jod die Bestandtheile sein konnten. Die Analyse ergab OsJ_4. Beim Erhitzen der alkoholwässerigen Lösung des Jodids bildet sich ein schwarzer Niederschlag eines Oxyjodids. Blausäure und Flufssäure vermögen die Osmiumsäure nicht zu lösen. Der Rückstand der Flufssäure ist aber nicht unverändert, sondern bildet ein Osmiumoxyfluorid, dessen Analyse aber nicht gelang. — Nach diesen Ergebnissen zeigt sich Osmium als ein regelrechtes Platinmetall, das namentlich zu Ruthen Analogien zeigt. Aus dem Verhalten zu den Halogenen ergiebt sich, dafs die Neigung, Oxyhalogenide zu bilden, mit steigendem Atomgewicht fällt, diejenige, Halogenide zu bilden, steigt, während deren Beständigkeit abnimmt. *Ldt.*

Wm. L. Dudley. Die elektrolytische Abscheidung des Iridiums, eine Methode, die Zusammensetzung eines für elektrometallurgische Zwecke dienenden Bades constant zu erhalten ohne Benutzung einer löslichen Anode [1]). — In einem Bade von Iridichlorid oder Ammoniumiridichlorid oder Ammoniumiridisulfat wurde eine Kohle-Anode mit einem Beutel von Iridiumhydroxyd umgeben, da Iridium als Anodenmetall für die Constanthaltung des Bades unbrauchbar ist, weil es sich nicht löst. *v. Lb.*

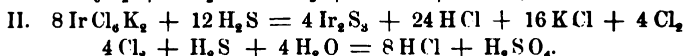
W. Prinz. Krystallformen des Chroms und des Iridiums. (Vergl. S. 564.) *Bdl.*

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 846 oder Amer. Chem. Soc. J. 15, 274—276.

U. Antony. Sulla composizione del precipitato prodotto dall' idrogeno solforato in una soluzione di chloro iridato potassico [1]. — Der Schwefelwasserstoffniederschlag einer Kaliumiridiumchloridlösung ist nach der Ansicht des Verfassers nicht IrS_2 oder Ir_2S_2, sondern ein Gemisch beider. Die Lösung war 90 bis 100° heifs. — Man kann sich den Fällungsvorgang nach folgenden beiden Gleichungen vorstellen:


I. $IrCl_6K_2 + 2H_2S = IrS_2 + 4HCl + 2KCl$,


II. $8IrCl_6K_2 + 12H_2S = 4Ir_2S_3 + 24HCl + 16KCl + 4Cl_2$


$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$.

Die nach II. erforderliche Schwefelsäure wurde auch nachgewiesen, der Niederschlag hatte jedoch die Zusammensetzung $2IrS_2 + Ir_2S_3$. Eine Fällung bei 20 bis 23° zeigte aber die Zusammensetzung $6IrS_2 + Ir_2S_3$. Die Verhinderung der Fällung von Ir_2S_3 gelang auch bei 0° nicht völlig. *v. Lb.*

U. Antony. Preparazione de bisulfuro d' iridio e del chloroiridato litico [2]. — Da durch Abkühlen von Kaliumiridiumchloridlösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff das IrS_2 nicht rein zu bekommen war, wurde Schwefelwasserstoff mit trockenem Lithiumiridiumchlorid in Reaction gebracht. Das Iridiumlithiumchlorid wurde durch Einwirken von Chlor auf ein Gemenge von Chlorlithium und Iridium unter Ausschlufs der Luftfeuchtigkeit erhalten. Es sind rothe, kleine, zerfliefsliche Krystalle. Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff zwischen 4 bis 7° entstand eine braune Masse. Diese, mit Alkohol gewaschen, im Stickstoffstrome bei 90° getrocknet, war IrS_2. An trockener Luft ist es unveränderlich, im Wasser aber und in feuchter Luft spaltet sich Schwefel ab. Concentrirte Säuren sind ohne Einwirkung auf die Verbindung. Jedoch rauchende Salpetersäure oxydirt zu Iridiumsulfat, ebenso Königswasser. Sulfhydrate lösen die Verbindung nicht. Bei 300° giebt die Substanz an der Luft SO_2 ab, und metallisches Iridium bleibt zurück. Im Kohlensäurestrome verliert sie erst bei dunkler Rothgluth Schwefel unter Zurücklassung eines noch schwefelhaltigen, blauen Pulvers, welches als IrS erkannt wurde. *v. Lb.*

Donald. Ueber neuere Vorkommen von Platin und Zukunft desselben [3]. — In geringen Mengen wird Platin in Ostcanada und als Sperrylit, PtAs, in dem Sudburgdistricte, im Staate Ontario, gefunden. Reichlicher in Britisch-Columbien. Es ist fraglich, ob

[1] Gazz. chim. ital. 23, I, 184—190. — [2] Daselbst, S. 190—194. — [3] Berg- u. hüttenm. Zeitg. 52, 209—210.

die Production auf der Höhe von 4200 bis 4400 kg jährlich erhalten werden kann. *v. Lb.*

Wm. L. Dudley. Die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf die Platinmetalle [1]). — Wie Platinmoor und Platinschwamm von wässeriger Lösung nur dann gelöst werden, wenn sie alternirender Einwirkung der Luft und der Säure ausgesetzt wurden, so greift auch ein Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoff Platin unter intermediärer Chlorentwickelung an. Ebenso verhalten sich Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium. *v. Lb.*

A. Werner u. A. Miolati. Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen. — Wegen der complexen Platinsalze, die in diesen Abhandlungen beschrieben werden, sei auf S. 424 und folgende verwiesen. *Bdl.*

H. Bornträger. Rasche Reduction des Kaliumplatinchlorids [2]). — Man löst Kaliumplatinchlorid in kochendem Wasser und fällt das Platin mittelst flüssiger Kaliseife, wobei ein Doppelsalz von Kaliumchlorid und Platinoleat als schmieriger und sandiger, heller Klumpen zu Boden fällt. Man glüht den Klumpen im Porcellantiegel, wodurch man schnell einen sehr wirksamen Platinmohr, den man durch Auswaschen vom Chlorkalium befreit, erhält. *Mt.*

Theodor Wilm. Notiz über das Natriumplatincyanür [3]). — Aus den Mutterlaugen der Darstellung von Kaliumplatincyanür hat Verfasser durch Kupfer das schwer lösliche Kupfersalz gefällt und dies durch Kochen mit einem möglichst geringen Ueberschufs reiner Natronlauge in das Natriumplatincyanür, $2\,NaCN \,.\, Pt(CN)_2 \,.\, 3\,H_2O$, übergeführt; glänzende, farblose, durchsichtige Nadeln, welche luftbeständig sind und ihr Krystallwasser zum Theil über Schwefelsäure, zum Theil erst bei 120° verlieren. Die Krystalle fluoresceïren nicht wie die des Kaliumsalzes; besonders unterscheidet sich das Natriumsalz vom Kaliumsalz dadurch, dafs es mit Chlor *kein* Additionsproduct liefert. *Ldt.*

R. Schneider. Ueber das Verhalten des Dinatriumplatosulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins [4]). — Dinatriumplatosulfoplatinat, $Na_4Pt_3S_4$, erhalten durch Schmelzen von Platinschwamm, Soda und Schwefel, hat die Eigenschaft, gegen Luft unbeständig zu sein und beim Behandeln mit heifsem Wasser eine weinrothe Lösung und einen dunkelrothen,

[1]) Chem. Centr. 64, II, 749 oder Amer. Chem. Soc. J. 15, 272—274. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 32, 188. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 298—299. — [4]) J. pr. Chem. [2] 48, 411—424.

sich bald bräunenden Rückstand zu bilden [1]). Daher hat es Schwierigkeiten, das Salz rein darzustellen. Genauere Untersuchungen der Zersetzungsproducte haben ergeben, dafs der Rückstand der Zusammensetzung $Na_2 Pt_3 S_6$ entspricht, während in Lösung sich $Na_2 Pt S_2$ befindet nach der Gleichung:



$$2\,Na_4 Pt_3 P_4 = Na_2 Pt_3 S_6 + 3\,Na_2 Pt S_2.$$

Der Rückstand ist *Natriumplatodisulfoplatinat* und bildet unzersetzt ein lichtbraunes Pulver. Es saugt begierig Sauerstoff an, so dafs sich das Pulver bald schwärzt und Platinsulfid, $Pt S_2$, abscheidet. Mit Salzsäure läfst sich aus dem in luftfreiem Wasser suspendirten Salz die Säure $H_2 Pt_3 S_4$ in dunklen Flocken niederschlagen. Die Säure zersetzt sich aber sehr rasch. In Lösung befindet sich $Na_2 Pt S_2$, *Natriumsulfoplatosat.* Die rothe Lösung färbt sich unter Oxydation ebenfalls rasch braun. Durch Alkohol wird aus der Lösung ein flockiger, kastanienbrauner Niederschlag abgeschieden, der alles Platin und allen Schwefel enthält. Es ist ein Sulfodoppelsalz der Formel $2(H_2 Pt S_2)$, $Na_2 Pt S_2$, also ein *Hydrogennatriumsulfoplatosat.* Ebenfalls sehr unbeständig. Aus der frisch bereiteten Lösung scheidet Salzsäure die freie Säure als dunkelbraune, sehr unbeständige Flocken ab. *Ldt.*

M. Vèzes. Recherches sur quelques combinaisons azotées du platine [2]). — Der Zweck vorliegender Arbeit war: festzustellen, ob die bei dem Uebergang von Platonitriten in Platohaloide sich bildenden Zwischenproducte isolirt werden können. Bei den Analysen wurde der Stickstoff immer volumetrisch bestimmt, das Halogen meist nach der Methode Topsoë, dahin modificirt, dafs das Platin nicht in ammoniakalischer, sondern schwach saurer Lösung mittelst Zink niedergeschlagen wurde. Das Platin wurde immer in metallischem Zustande bestimmt und in derselben Probe auch das Kalium. Kaliumplatonitrit wurde entweder aus unreinem Platin dargestellt, das, in Königswasser aufgelöst, mit Kaliumnitrit gefällt und im Ueberschufs desselben wieder gelöst wurde. Hierbei fallen die gewöhnlichen Metalle zuerst aus, dann fallen die schwer löslichen Nitrite von Rhodium, Iridium, Ruthenium aus. Beim Erkalten fällt dann das Platonitrit in glänzenden Krystallen aus. Mit reinem Platin verfährt man, um einen Ueberschufs von Nitrit zu vermeiden, etwas umständlicher, indem man erst die Königswasserlösung mehrere Male zur Trockne dampft und mit Salzsäure wieder aufnimmt,

[1]) Pogg. Ann. **138**, 618. — [2]) Ann. chim. phys. [6] **29**, 145—215.

dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt, bis Salmiak keine Fällung mehr giebt, dann mit Chlorkalium fällt, wieder auflöst und mit heifsem Kaliumnitrit versetzt. Das Kaliumplatonitrit krystallisirt dann in wasserfreien Prismen, die aber beim Umkrystallisiren Wasser aufnehmen. Ein grofser Theil der hier beschriebenen Versuche ist schon in den Comptes rendus veröffentlicht; daher erfolgt hier nur Berücksichtigung der noch unbekannten. Die Halogenplatinnitrite bilden sich auf verschiedenem Wege. Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatonitrit, $K_2Pt(NO_2)_4$, bewirkt Niederschlag von $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$, Kaliumplatidichlornitrit, das aber leicht durch überschüssiges Chlor in Kaliumplatichorid übergeht. Durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure entsteht Kaliumplatipentachlornitrit, $K_2 . Pt(NO_2)Cl_5 + H_2O$, das sich ebenfalls im Ueberschufs von Salzsäure in K_2PtCl_6 umsetzt. In den Mutterlaugen befindet sich immer Kaliumplatochlorür; man mufs daher rasch absaugen, um zu reinen Producten zu gelangen. Nimmt man jedoch weniger Salzsäure, so gelangt man zum Kaliumplatitrichlornitrit, $K_2Cl_3Pt(NO_2)_3$, bei noch geringerem zum Kaliumplatomonochlornitrit, $K_2 . PtCl(NO_2)_3 + 2H_2O$, und benutzt man nur 2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Platonitrit, so erhält man Kaliumplatodichlornitrit, $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. Umgekehrt lassen sich diese Salze auch darstellen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Kaliumplatochlorid und Platichlorid. Man erhält auf diese Weise in beiden Fällen Kaliumplatodichlornitrit, doch ist diese Methode nicht zu empfehlen. An Stelle des Kaliumnitrits läfst sich vortheilhaft Kaliumplatinnitrit verwenden. Der Ersatz des Halogens in den Brom- und Jodnitriten des Platins erwies sich als wenig geeignete Darstellungsmethode, da die Reaction meist weiter geht und auch die Nitritgruppen eliminirt werden. Das erwähnte Kaliumplatiplatochlornitrit ist schon früher[1]) beschrieben, aber als Nitrososalz bezeichnet worden. Die Einwirkung des Broms gestaltet sich ähnlich der des Chlors. Auch hier müssen die Producte der Einwirkung des Broms bald entzogen werden. Man erhält nach einander das Kaliumplatidibromnitrit, das Kaliumplatitribromnitrit und das Kaliumplatitetrabromnitrit. 1 Mol. Bromwasserstoffsäure auf 1 Mol. Kaliumplatonitrit liefert Kaliumplatomonobromnitrit, $K_2PtBr(NO_2)_3$, 2 Mol. Bromwasserstoff führen zum Kaliumplatodibromnitrit. Ein immer gröfserer Ueberschufs dieses Reagens führt unter Oxydation zu den oben aufgeführten analogen Platisalzen. Einwirkung von Kaliumnitrit resp. Kaliumplatonitrit

---

[1]) Compt. rend. 110, 757.

auf Kaliumplatibromid führt zum Kaliumplatodibromnitrit. Ebenso die Einwirkung von Brom auf die entsprechenden Jodsalze. Das Kaliumplatitribromnitrit ist schon früher[1]) fälschlich als Kaliumplatibromnitrosonitrit, $K_2Pt.Br_3(NO)(NO_2)_2$, beschrieben worden. Jod wirkt auf Kaliumplatonitrit nur in der Hitze ein, wobei sich der Reihenfolge nach bilden: Kaliumplatodijodnitrit, Kaliumplatipentajodnitrit, Kaliumplatitetrajodnitrit. Die hochjodirten Salze haben die Tendenz, Jod abzustofsen und das beständige Kaliumplatodijodnitrit zurückzubilden. Dieses letztere Salz wird auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhalten; ebenso durch Reaction von Kaliumnitrit resp. Kaliumplatonitrit auf Kaliumplatijodid. Das Kaliumplatipentajodnitrit wurde früher[2]) ebenfalls für ein nitrosirtes Salz erhalten. Die entsprechenden Natriumsalze wurden nicht erhalten, einmal, weil dieselben so sehr löslich sind, dafs man sie nicht zur Krystallisation bringen konnte, andererseits, weil es nicht gelang, ein reines Natriumplatonitrit darzustellen. Jedenfalls zeigen aber die erhaltenen Kaliumsalze, dafs fast alle Zwischenproducte des Ueberganges von Platonitriten in Plato- resp. Platihaloide isolirbar sind. *Ldt.*

M. Vèzes. Sur un platonitrite acide de potassium[3]). — Eine schwach saure Platonitritlösung giebt beim Eindampfen eine Kruste von rothen Krystallen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem sehr leicht löslich sind. Diese Krystalle werden am besten erhalten durch Versetzen einer Platonitritlösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Man saugt die Krystalle ab und befreit sie durch Umkrystallisiren von anhängendem Kaliumsulfat. Das rothe Salz enthält Krystallwasser, das es langsam an trockener Luft, schnell bei 100° verliert. In der Hitze zersetzt es sich in Platin- und Kaliumnitrit unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Es entspricht der Formel $K_2H_4Pt_3O(NO_2)_6 + 3H_2O$ und ist nach Nilson's Vorgang *saures Kaliumtriplatohexanitrit* zu nennen. Dafs es vier noch abzusättigende Wasserstoffatome besitzt, liefs sich durch Titriren unter Anwendung von Phenolphtaleïn und durch die elektrometrische Methode, deren Beschreibung noch folgen soll, nachweisen. *Ldt.*

M. M. Vèzes. Elektromotorische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits[4]). — Zu einem früher dargestellten sauren Salz, für welches statt der Formel $K_2HPt_3O(NO_2)_6 + 3H_2O$ die andere, $K_2H_4Pt_3O(NO_2)_6 + 3H_2O$, richtiger erschien, wurden

[1]) Compt. rend. 112, 616. — [2]) Daselbst 113, 696. — [3]) Daselbst 116, 99—109. — [4]) Daselbst, S. 185—188.

wachsende Mengen Kalihydrat gesetzt, die entsprechenden Leitfähigkeiten ermittelt und die Resultate (für verschieden verdünnte Ausgangslösung des Salzes) graphisch dargestellt. Das Minimum der Leitfähigkeit (zwischen Kaliumhydratlösung und Lösung des sauren Salzes) sprach für die zweite Formel. Es ergab sich ferner, dafs nur bei einem leichten Ueberschufs von Kalihydrat das neutrale Salz keine partielle Hydrolyse erfährt, und dafs mit der Verdünnung des letzteren auch jener schützende Ueberschufs wachsen mufs. Auch verändern sich die Lösungen mit der Zeit um so stärker, je gröfser die Verdünnung. *Sch.*

Organische Chemie.

Allgemeines.

Ferd. Tiemann. Ueber die Beschlüsse des internationalen in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur [1]). — Diese Beschlüsse wurden bereits im vorigen Jahre [2]) in verschiedenen chemischen Zeitschriften veröffentlicht und erläutert. Der vorliegenden Publication seien folgende, von der Redaction der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft empfohlenen, grofsentheils von A. Combes ausgehenden Ergänzungsvorschläge entnommen.

1. In den *Registern* soll die Bezeichnung des Stammkohlenwasserstoffs stets vorangestellt werden, das Methylpropan, $(CH_3)_2CH.CH_3$, wäre sonach zu registriren als *Propanmethyl*, das Methoäthylheptan als *Heptanmethoäthyl*. Nach demselben Grundsatze sollten auch alle Derivate der Stammkohlenwasserstoffe registrirt werden, damit in den Inhaltsverzeichnissen die Abkömmlinge ein und desselben Stammkohlenwasserstoffs neben einander zu stehen kommen. β-Chlorpropylalkohol wäre z. B. zu registriren als *Propanol*-1-*chlor*-3.

2. Wenn die Hauptkette eines Kohlenwasserstoffs auf zweierlei Weise formulirt werden kann, so wählt man diejenige, welche die Verzweigung der Seitenketten am meisten vermeidet. Das Diisopropyläthylmethan könnte z. B. nach den Genfer Beschlüssen sowohl Methyl-2-methoäthyl-3-pentan, wie auch Dimethyl-2-4-äthyl-3-pentan genannt werden; der letztere Name ist vorzuziehen.

3. Zur Ergänzung der Genfer Beschlüsse bezüglich der Benennung ungesättigter Kohlenwasserstoffe werden die Vorschläge von A. Combes empfohlen. Danach ist die doppelte Bindung, soweit es die für gesättigte Kohlenwasserstoffe aufgestellten Regeln

[1]) Ber. 26, 1595—1631. — [2]) Chem. Centr. 63, II, 1—16.

zulassen, in die *Hauptkette* zu verlegen. Wenn die doppelte Bindung sich zwischen einem Kohlenstoffatom der Hauptkette und einem solchen der Seitenkette befindet, so erhält die Hauptkette die Endung „an“ und die Seitenkette die Endung „en“. Wenn die doppelte Bindung in die Seitenkette rückt, so erhält diese die Endung „enyl“.

4. Wenn eine Alkohol-, Aldehyd- oder Ketonfunction in der Seitenkette liegt, so wird die Endung „ol“, „al“ oder „on“ dem Namen der Seitenkette angehängt; z. B. $CH_3.CO.CH(CO.CH_3).C_3H_7$ ist *Aethylon*-3-*hexanon*-2 und zu registriren *Hexanon*-2-*äthylon*-3.

5. Wenn eine Carboxylgruppe Bestandtheil einer Seitenkette ist, so hat man dem Namen der letzteren die Endung „säure“ hinzuzufügen; Diäthylessigsäure heifst danach *Pentanmethylsäure*-3.

6. Analog verfährt man bei der Benennung der Nitrile, welche das Cyan in der Seitenkette enthalten; z. B. *Pentanmethylnitril*-3 für Diäthylacetonitril. Der Beschlufs des Congresses, eine am Benzolkern haftende Cyangruppe auch fernerhin als Cyan zu bezeichnen, läfst sich nach des Verfassers Ansicht nicht aufrecht erhalten. Danach sollte z. B. $C_6H_5.CN$ nicht Cyanbenzen, sondern *Benzenmethylnitril* genannt werden.

7. Radicale mit Ketonfunction, über deren Bezeichnung der Genfer Congrefs keinen Beschlufs gefafst hat, sollen durch die Endung „on“ an dem Kohlenwasserstoffrest charakterisirt werden. Danach wäre das Dipropylacetylmethan, $(C_3H_7)_2CH.CO.CH_3$, als Aethylon-4-heptan zu bezeichnen.

Zum Schlufs zeigt der Verfasser an einer gröfseren Anzahl von Beispielen, in welcher Weise Verbindungen mit mehrfachen Functionen auf Grund der Genfer Beschlüsse zu benennen wären [1]. *O. H.*

H. Sachse. Eine Deutung der Affinität [2]. — Der Verfasser versucht die Principien der Stereochemie aus folgender Hypothese

[1]) Von den angeführten Beispielen sind indessen einige in Widerspruch mit dem 7. und 14. Beschlusse des Congresses numerirt. Allylmalonsäure z. B. darf nicht $\overset{1}{C}H_2:\overset{2}{C}H.\overset{3}{C}H_2.\underset{\overset{\cdot}{CO_2H}}{\overset{4}{C}H}.\overset{5}{C}O_2H$, Penten-1-säure-5-methylsäure-4 heifsen, sondern vielmehr $\overset{5}{C}H_2:\overset{4}{C}H.\overset{3}{C}H_2.\underset{\overset{\cdot}{CO_2H}}{\overset{2}{C}H}.\overset{1}{C}O_2H$, Penten-4-säure-1-methylsäure-2, und das Radical Allyl mufs Propen-1-yl-3 heifsen ($\overset{1}{C}H_2:\overset{2}{C}H.\overset{3}{C}H_2$) und nicht Propen-2-yl ($\overset{3}{C}H_2:\overset{2}{C}H.\overset{1}{C}H_2$). — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 185—219.

abzuleiten: Das tetraëdrische Kohlenstoffatom denkt er sich mit Kreisströmen erfüllt; die Anziehung zweier Massentheilchen geht bei grofser Annäherung in eine Abstofsung über; die Bindung zweier Atome besteht in einer Berührung, sei es in einem Punkt, sei es in einer Geraden, sei es in einer Ebene; dieselben Grundanschauungen lassen sich auf beliebige andere Atome übertragen, wenn wir ihnen bestimmte polyëdrische Formen zuschreiben; die Werthigkeit eines Atoms wird durch die Anzahl der stabilen Punktberührungen ausgedrückt, die es gleichzeitig einzugehen vermag, und steht mit dessen geometrischer Form in Zusammenhang. Die ein Atom erfüllenden Kreisströme können sich unter dem Einflufs verschiedener Umstände richten und den Affinitätspunkten die Eigenschaft sowohl negativer wie positiver magnetischer Pole ertheilen. Dadurch wird es möglich, dafs auch zwei gleichartige Atome mit einander in Bindung treten können. Mit diesen Anschauungen versucht dann der Verfasser eine Reihe von stereochemischen Erscheinungen in Einklang zu bringen. *Br.*

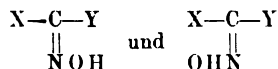
Albert Colson. Sur quelques points de stéréochimie[1]. — Gewisse Fundamentalsätze der Stereochemie der activen Körper sind willkürlich und unsicher, namentlich das Princip der beweglichen Bindung und die von Friedel und Le Bel vorhergesagte Formel der Weinsäure. Die von Guye gegebene Regel hat nicht den allgemeinen Charakter, welcher ihr von ihrem Autor zugeschrieben wird. Es müssen die gelösten Körper, die azotirten und die mit geschlossenen Ringen ausgenommen werden. Würde die Molekularstructur eines Körpers die Richtung der Ablenkung bestimmen, dann könnte eine physikalische Ursache keinen Einflufs auf das Drehungsvermögen besitzen. Verfasser untersuchte, wie Temperaturveränderungen auf das Drehungsvermögen gemischter Aether einwirken, und erhielt folgende Resultate: Isobutylisoamyläther zeigt eine mit der Temperatur zunehmende Ablenkungsfähigkeit. Diisoamyläther scheint bei 90° ein Maximum der Drehung zu besitzen. Methylamyläther hat bei — 20° ein Minimum der Ablenkung. *L. H.*

E. Molinari. Stereochemie oder Motochemie[2]. — Es wird der Versuch gemacht, die Verschiedenheit zweier Verbindungen, welche dieselbe Atomzahl und dieselbe Structur besitzen und trotzdem nicht identisch sind, auf verschiedene Arten von im Molekül stattfindenden Bewegungen derselben Elemente, welche in derselben Weise im Raum vertheilt sind, zurückzuführen. Es sollen durch

[1]) Bull. soc. chim. 9, 195—200. — [2]) J. pr. Chem. N. F. **48**, 113—135.

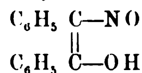
diese Motochemie die verschiedenen Hypothesen der Stereochemie, Tautomerie, physikalische Isomerie, Desmotropie, Alloisomerie etc. ersetzt werden. Die Einzelheiten dieser Anschauung müssen im Original nachgesehen werden. *Hz.*

S. W. Pickering. Ueber die Stereoisomerie stickstoffhaltiger Körper[1]. — Pickering wendet sich gegen die theoretische Grundlage der Hantsch-Werner'schen Theorie, nach welcher das Stickstoffatom in Körpern mit Doppelbindung eine Ecke eines Tetraëders einnimmt und mit den drei Valenzen nach den anderen drei Ecken zeigt. Die Vorstellung von einem Tetraëder ist unmittelbar an die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms gebunden und durch das Bestreben veranlafst, vier Körper möglichst symmetrisch um einen fünften zu gruppiren. Für das Stickstoffatom führt eine analoge Vierstellung zu der Annahme, dafs die drei Valenzen in einer Ebene symmetrisch vertheilt liegen; da der Stickstoff jedoch auch fünfwerthig auftreten kann, müssen sich noch zwei Atome möglichst symmetrisch anlagern lassen. Diese beiden Atome liegen in der zur Ebene der drei Valenzen senkrechten Axe. Bei Substanzen mit Doppelbindung kann es nun vorkommen, dafs ein Atom, welches an einer der „ebenen“ Bindungen hängt, an die eine oder andere der beiden zur Ebene senkrechten Bindungen wandert. Diese Erklärung hat dasselbe Resultat wie die von Hantsch. Gegen die seit Hantsch gebräuchliche Schreibweise der isomeren Oxime mit



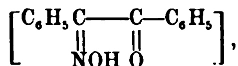
hat Verfasser nichts einzuwenden. Verfasser erörtert an der Hand seiner Vorstellungen die zahlreichen Isomeriemöglichkeiten, welche bei Ammoniumderivaten theoretisch denkbar sind, macht einige historische Bemerkungen über die Entwickelung stickstoffstereochemischer Ideen und schliefst nochmals mit der Bemerkung, dafs seine Theorie allein geeignet ist, von zugleich drei- und fünfwerthigem Stickstoff eine Vorstellung zu geben. *Mg.*

Adolf Claus. Zur Theorie der Oxime[2]. Claus wendet sich gegen die von Minunni erhobenen Einwände (Gazz. chim. ital. 22, 123 ff.) gegen die Claus'sche Theorie der Oxime. Insbesondere hält er seine für das γ-Benzilmonoxim aufgestellte Formel

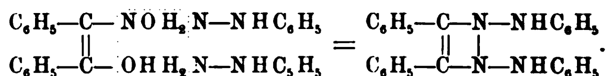


[1]) Chem. Soc. J. 63, 1069—1075. — [2]) J. pr. Chem. 47, 139—151.

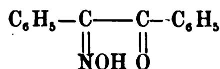
aufrecht. Die von Minunni beobachtete Umwandlung dieses Oxims in Benzilosazon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120° ist nach Claus besser mit seiner Formel als mit der von Minunni vorgeschlagenen vereinbar



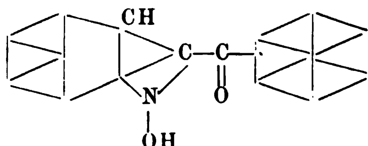
welche in leichter Reaction ein Hydrazoxim erwarten liefse. Claus formulirt diese Reaction folgendermafsen:



Was das α-Benzilmonoxim betrifft, so mag Claus zwischen den Formeln

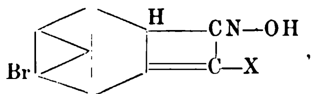


und



(Formel mit gelöster Centralbindung)

nicht entscheiden. Die Aufstellung von Formeln, bei welchen die >C=NOH-Gruppe mit anderen doppelten oder centralen Bindungen in Relation getreten ist, hat nur Sinn für die stabileren Isomeren. Der Gedanke, dafs der Ketoximstickstoff mit dem aromatischen Reste in manchen Ketoximen schon verbunden sei, wurde bei Claus angeregt durch den Wunsch, eine structurelle Deutung für die Beckmann'sche Umlagerung zu finden; deshalb ist ein Schema, wie es Minunni verwendet,



von vornherein zu verwerfen, da feststeht, dafs aus dem m-Bromphenylketon ein m-Bromanilid entsteht, während die Minunni'sche Formulirung das Brom in der p-Stellung erwarten liefse. Trotzdem es Claus weniger auf die Aufstellung neuer Theorien als auf die Bekämpfung der Stereochemie des Stickstoffs ankommt,

glaubt er gegen die Ideen Minunni's als leicht angreifbare und leicht von stereochemischer Seite auszubeutende Stellung nehmen zu müssen. *Mg.*

A. Hantsch. Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime[1]). — Derselbe tritt der Ansicht entgegen, als ob stereoisomere Oxime das gleiche Chlorhydrat lieferten. Allerdings gehen sowohl die Anti- als Synaldoximchlorhydrate durch Wasser in Antialdoxime, durch Alkalicarbonat in Synaldoxime über, jedoch wird hierbei in Wirklichkeit das Synaldoximchlorhydrat durch reines Wasser, das Antialdoximchlorhydrat durch Sodalösung in das Stereoisomere umgelagert. Stellt man jedoch in absolut ätherischer Lösung aus Anisantialdoxim und Cuminantialdoxim durch Einleiten von Salzsäuregas die Chlorhydrate dar, in gleicher Weise auch die Synaldoximchlorhydrate, und zersetzt diese durch einen Ueberschufs von absolut ätherischem Ammon, so wird jede Umlagerung vermieden, und man erhält die angewandten Oxime unverändert zurück. Unter wenig veränderten Bedingungen tritt wieder Umlagerung ein, ein Beweis für die aufserordentliche Labilität der stereoisomeren Aldoximchlorhydrate. Die Einwände der Herren Nef, Minunni, Claus gegen die Stereochemie der Oxime scheinen dem Verfasser einer Widerlegung nicht werth zu sein resp. nicht zu bedürfen. *Mg.*

Th. Trapesonzjanz. Ueber die Molekularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen (Aldoxime und Ketoxime)[2]). — Von Bischoff ist darauf hingewiesen worden, dafs die Bestimmung der Molekularrefraction der Oxime einen Aufschlufs darüber geben könnte, ob der Stickstoff in denselben dreiwerthig oder fünfwerthig anzunehmen ist. Trapesonzjanz führte deshalb eine Anzahl diesbezüglicher Messungen an von ihm selbst dargestellten und gereinigten Aldoximen und Ketoximen aus. Die Brechungsexponenten wurden mittelst des Abbe'schen Refractometers bestimmt. Dasselbe giebt die Refraction für die *D*-Linie, sowie die Dispersion. Mit Hülfe der letzteren konnte dann die Refraction für die *C*-Linie unter Anwendung der Formel von Cauchy berechnet werden. Die specifischen Gewichte wurden bei 20° mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers in der von Ostwald angegebenen Weise gemessen, auf 4° reducirt und auf den luftleeren Raum bezogen. Aus den in zwei Tabellen mitgetheilten Versuchsresultaten ergiebt sich, dafs die Molekularrefraction (nach der Lorenz'schen Formel berechnet) der N.OH-Gruppe in den Aldoximen im Mittel

---

[1]) Ber. 26, 929—932. — [2]) Daselbst, S. 1428—1433.

6,575, in den Ketoximen 6,518 beträgt, im Gesammtmittel also 6,538. Setzt man nun für den

Stickstoff	2,870
Sauerstoff	1,521
Wasserstoff	1,051
Sa.	5,442

so beträgt die Differenz zwischen der Beobachtung und der Berechnung 1,096 und mufs als Increment für die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelten; oder wenn man ausgeht von dem fünfwerthigen Stickstoff und setzt dann für den

Sauerstoff (doppelt gebunden mit Stickstoff)	2,287
Stickstoff	2,870
Wasserstoff	1,051
Sa.	6,208

so ist der Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung nur noch 0,330. *R.*

Hugo Erdmann. Die neuere Entwickelung der pharmaceutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel[1]). Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie am 25. Mai 1893. — Ein für die pharmaceutische Anwendung brauchbarer Körper mufs physiologische Wirkungen auf bestimmte Functionen des Organismus oder gar nur auf gewisse Theile des letzteren ausüben, darf die gesunden Organe nur wenig alteriren, das Leben nicht gefährden. Die zu Medicamenten geeigneten Substanzen bilden den Uebergang von den giftigen zu den unwirksamen Elementen und Verbindungen. Eine Substanz mufs resorbirbar sein, um physiologisch wirken zu können. Von den Verbindungen eines Elementes pflegen die unbeständigsten die giftigsten zu sein, doch spielt auch die Werthigkeit und Bindungsform eine grofse Rolle. Besonders sind jene Verbindungen verdächtig, die Oxydations- oder Reductionswirkungen üben und dadurch die Functionen des Organismus stören. In einer Gruppe ähnlicher Elemente nimmt die Giftigkeit mit steigendem Atomgewichte ständig zu (I. Typus), mitunter auch ständig ab (II. Typus). Bei den meisten Gruppen der Elemente ist diese einfache Gesetzmäfsigkeit getrübt, weil sie mit einem anderen Naturgesetze collidirt: Die Giftwirkung eines chemischen Elementes ist umgekehrt proportional der Häufigkeit seines Vorkommens auf der Erdrinde.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 379—382.

Danach kann man für die übrigen Reihen der Elemente zwei neue Typen (III und IV) construiren. Die häufig vorkommenden Elemente sind alle zur medicamentösen Anwendung geeignet, stärkere Wirkungen sind aber nur durch Zuhülfenahme seltener Grundstoffe zu erzielen. Unter den selteneren Elementen finden sich ausser starken Giften stark wirkende Medicamente. In einer Tabelle fafst Erdmann diese Betrachtungen zusammen, die physiologischen Wirkungen erscheinen da als periodische Functionen der Atomgewichte. Das Aethyl wirkt nervenberuhigend, ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom macht eine Verbindung zum Betäubungs- oder Schlafmittel. Amid oder Hydroxyl machen aromatische Verbindungen zu giftigen Körpern, stark saure Gruppen nehmen organischen Verbindungen fast alle physiologischen Wirkungen. Zum Schlufs ist eine Anzahl neuerer wichtiger Medicamente tabellarisch zusammengestellt. *Ld.*

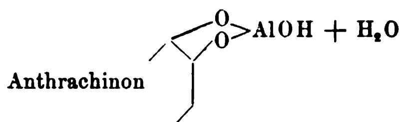
H. Thoms. Ein Beitrag zu unserer Kenntnifs der Beziehungen zwischen chemischer Constitution und therapeutischer Wirkung [1]). — Wenn Atomgruppen (wie Oxalkyl oder Alkyl) in physiologisch wirksame Substanzen, z. B. Antipyrin, an bestimmter Stelle eingeführt werden, so wird die Wirkung dieser Arzneikörper nicht eindeutig verändert, sondern es spielen hier noch andere Verhältnisse eine gewisse Rolle, so z. B. Löslichkeitsverhältnisse u. dgl. *Wr.*

Georg Spohn. Zur Kenntnifs des Färbevorganges [2]). — Zur Frage, ob der Färbevorgang ein rein mechanischer Procefs ist oder auf einer chemischen Reaction zwischen Farbstoff und Faser beruht, hat Verfasser Folgendes beigetragen. Färbungen mit Bleichromat oder Manganbister zeigen unter dem Mikroskop die kleinen Krystalle des Färbemittels, die in Structur den ursprünglichen völlig gleich sind und sich mechanisch z. B. durch Reiben entfernen lassen. Aber auch die Färbungen mit Alizarin auf gebeizter Baumwolle sind ein rein mechanischer Vorgang. Die Beize durchdringt die ganze Faser, geht mit dem Farbstoff eine chemische Verbindung ein, wodurch die Färbung erzielt wird, die Faser ist jedoch hierbei nichts weiter als der Träger der beiden Reagentien und hat auf die Bildung der chemischen Reaction zwischen Beize und Farbstoff keinen Einflufs, da sich genau derselbe Vorgang auch ohne Anwesenheit der Baumwolle oder auf jeder anderen Faser, wie etwa Asbest, abspielt. Es ist demnach wohl innerhalb der

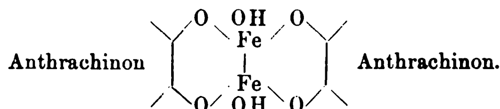
[1]) Pharm. Centr.-H. **34**, 145; Ref. nach Ber. **26**, 332 (Ref.: Will). — [2]) Dingl. pol. J. **287**, 210—212.

Faser eine chemische Reaction eingetreten, die Färbung der Faser jedoch an und für sich ist nur ein mechanischer Procefs. *Ldt.*

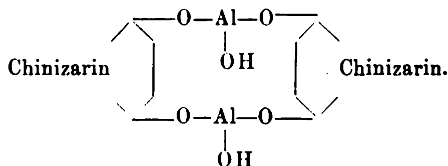
C. Liebermann. Zur Theorie der Beizenfärbungen[1]. — Die Regel, die fast allgemein gültig für Beizenfarbstoffe ist, dafs nämlich die Färbfähigkeit derselben auf der Anwesenheit zweier Hydroxyle in o-Stellung beruht, hat dem Verfasser zu folgenden Erwägungen Anlafs gegeben, wofür die experimentellen Beweise zu liefern er noch beschäftigt ist. Wie die Beizenfarbstoffe mehrbasisch sind, so sind auch die in der Praxis angewandten Beizen alle mehrsäurig. Dadurch kann es nun kommen, dafs Lacke derselben Beize und desselben Farbstoffs structurell verschieden sind, je nachdem sich ein oder mehrere Moleküle auf der einen oder anderen Seite an der Lackbildung betheiligen. Tritt nun, um die zwei Hydroxyle zu neutralisiren, nur 1 Mol. Beize in Reaction, so mufs eine Ringbildung entstehen zwischen den beiden Benzolringgliedern, den Hydroxylresten und dem Metall. Für $Al(OH)_3$ und Anthrachinon wäre diese Ringbildung etwa so:



es wäre also ein neuer Fünfring entstanden. Für Fe_2O_3 würde unter Heranziehung zweier Moleküle Farbstoff eine Doppelsechsringbildung eintreten von folgender Structur:



Selbstverständlich wäre diese Ringbildung nur auf die Orthostellung beschränkt, in der Para- und Metastellung dagegen ausgeschlossen; hier müfsten für die Thonerde z. B. 2 Mol. Beize mit 2 Mol. Farbstoff ohne Ringbildung (resp. mit Ringbildung ohne Beständigkeit oder chemischen Einflufs) zusammentreten, also z. B. für Chinizarin:



[1]) Ber. 26, 1574—1578.

Diese Ringbildung in der Orthostellung würde manche Eigenschaften der Lacke genügend erklären, einmal ihre grofse Beständigkeit und zweitens das Ausbleiben vieler Reactionen der Metalle; dieselben wären in dem Ringe gegen Reagentien, die sie sonst angreifen, wie z. B. Salzsäure, maskirt, eine Eigenthümlichkeit, die gerade für Ringbildung charakteristisch ist. *Ldt.*

Carl Otto Weber. Untersuchung über die Bildung der Farblacke[1]). — Alle lackbildenden basischen Farbstoffe enthalten mindestens eine der Salzbildung fähige Amidogruppe, der sie ihr Farb- resp. Lackbildungsvermögen verdanken. Diese Function versieht bei den Säurefarbstoffen die Hydroxylgruppe. Die Verschiedenheit besteht darin, dafs wohl jede Amidogruppe, nicht aber jede Hydroxylgruppe Lackbildung bewirkt. Diese Fähigkeit der Lackbildung hängt von der Zahl und der relativen Stellung der Hydroxylgruppen im Molekül ab. Der Lackbildung unfähige Farbkörper können durch Einführung gewisser Säureradicale und gewisser Atomgruppen lackbildend werden. Solche Säureradicale sind: Sulfo-, Carboxyl-, Nitro- und Nitrosogruppen und die Halogene. I. Sulfo- und Carboxylgruppen. Die Monohydroxylverbindungen können für sich allein keine Lacke bilden, es mufs noch eine Säuregruppe hinzukommen. Das Lackbildungsvermögen der Oxyazogruppe ist gering. Die Nitrogruppe erhöht zwar den Säurecharakter des Hydroxyls wesentlich, ohne jedoch die Lackbildung günstig zu beeinflussen. Polyhydroxylverbindungen vermögen nur dann echte Lacke zu bilden, wenn mindestens zwei der in denselben enthaltenen Hydroxylgruppen in o-Stellung stehen. Die Löslichkeit in verdünntem Ammoniak ist eine den Thonerdelacken aller o-Dihydroxyfarbstoffe zukommende Eigenschaft, auch die Eisenoxydlacke haben dieselbe noch, die Chromoxydlacke dagegen fast gar nicht. Bei basischen Farbstoffen bilden nicht die Tanninlacke, sondern Doppellacke aus Tannin und Metalloxyden, namentlich Antimonoxyd, die besten Lacke. Analog sind die Verhältnisse bei o-Dihydroxylfarbstoffen. Sie bilden ebenfalls Doppellacke, in denen die amphiteren Basen (Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd) die nämliche Rolle wie das Tannin bei basischen Farbstoffen spielen; Calciumoxyd dagegen vertritt das Antimonoxyd. Die Thonerdelacke sind die schönsten. II. Lackbildung in der Carboxylgruppe kann nur eintreten bei Gegenwart einer Hydroxyl- oder Amidogruppe. Nur wenn die

---

[1]) Dingl. pol. J. **289**, 160—164, 186—192 u. Chem. Soc. Ind. J. **12**, 650—659.

Hydroxylgruppe sich in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindet, entstehen gute Lacke; die Parastellung bewirkt wohl Bildung von Lacken, dieselben sind jedoch nicht brauchbar. Enthält der Farbstoff neben der Carboxyl- nur eine Amidogruppe, so verliert die letztere meist die Eigenschaft der Lackbildung. Die Sulfogruppe ist wie die Carboxylgruppe kein Chromogen, und ihre Anwesenheit in Farbstoffen bewirkt nur bei Gegenwart von Amido- resp. Hydroxylgruppen Lackbildung. Trotz ihrer stark sauren Natur hindert die Sulfogruppe eher die Bildung echter Lacke, als dafs sie sie fördert. Die Gegenwart der Hydroxylgruppe neben der Sulfogruppe übt keinen Einflufs auf das Lackbildungsvermögen aus. Ist neben der Sulfo- eine Amidogruppe zugegen, so ist der Farbstoff als Lack um so schwerer zu fällen, je basischer die dem Farbstoff zu Grunde liegende Base ist. Ist aufser Sulfo- und Amido- noch eine Phenylhydroxylgruppe da, so erhält man einen guten Lack nur dann, wenn man die Sulfogruppe durch Chlorbaryum, die Amidogruppe durch Tannin, das Phenylhydroxyl durch Barythydrat sättigt. Bei den Farbstoffen der Gruppe der o-Dihydroxylsulfosäuren sind Sulfo- und o-Dihydroxylgruppe als hervorragende Lackbilder betheiligt, und man erhält die besten Lacke, wenn man die Sulfogruppe durch Chlorbaryum, die Dihydroxylgruppe mit essigsaurer Thonerde sättigt. Verfasser glaubt, dafs diese neuen Gesichtspunkte für die Darstellung von Farblacken und für die Färberei von praktischer Bedeutung seien und wirksamere Grundlagen geben werden als die Witt'schen Lösungshypothesen. *Bru.*

L. Duparc und A. le Royer. Krystallformen einiger organischer Substanzen [1]. — 1. Methylenoxydiphenylenoxyd, $CH_2<\begin{smallmatrix}C_6H_3-OH\\C_6H_4>O\end{smallmatrix}$, Krystallsystem: rhombisch. 2. Tetrahydronaphtalsäuredimethylester, $C_{10}H_{10}(CO_2CH_3)_2$, Krystallsystem: monosymmetrisch. 3. o-Oxybenzylidenanilin, $C_6H_5.N=CH.C_6H_4.OH$, Krystallsystem: rhombisch. 4. $\alpha.\alpha_1$.naphtolsulfonsaures Calcium, $C_{10}H_6.OCa.SO_3+2H_2O$, Krystallsystem: asymmetrisch. 5. $\alpha.\alpha_1$.naphtolsulfonsaures Kupfer, $C_{10}H_6.SO_3.OCu.2H_2O$, Krystallsystem: rhombisch. *Kb.*

[1]) Zeitschr. Kryst. 22, 280.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Lothar Meyer. Ueber die Köhnlein'sche Darstellung der Paraffine[1]). — Früher wurde gefunden, daſs *Propyljodid*, dann *Aethyljodid* und *Isobutyljodid* durch *Aluminiumchlorid* in verwickelter Reaction groſsentheils zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen reducirt werden[2]). Secundäres *Hexyljodid* aus Mannit giebt nach Versuchen von Ad. Hainlen bei der gleichen Behandlung Aethan und Butan, wird also neben dem mit Jod verbundenen Kohlenstoffatom gespalten. $CH_3.CHJ.C_4H_9 + 3HJ = CH_3.CH_3 + C_4H_{10} + 2J_2$. Auf Veranlassung des Verfassers untersuchte Hainlen das *Propan* eingehender. Es läſst sich durch feste Kohlensäure leicht verflüssigen und siedet unter 760 mm Druck bei — 39 bis — 38°. In Glasröhren eingeschmolzen, erscheint es etwas weniger beweglich als flüssige Kohlensäure. Die kritische Temperatur ist 102°, der kritische Druck 59 Atmosphären. Die Tension wurde für 15 verschiedene Temperaturen von — 39 bis + 103° bestimmt. Die Dichtebestimmungen nach zwei Methoden ergaben im Mittel bei der

Temperatur	0°	6,2°	11,5°	15,9°
das spec. Gewicht (bez. auf Wasser von 4°)	0,535	0,526	0,519	0,512.

O. H.

D. Gibertini und A. Piccinini. Analyse der natürlichen brennbaren Gase von Torre und Salsomaggiore[3]). — Die Hauptmenge der Gase bestand aus *Methan*. *Brt.*

W. Leybold[4]) berichtete über Gasreinigung in England. In manchen Gasanstalten setzt man dem Gase einige Procent Luft zu, um das Schwefelcalcium ständig in Mehrfachsulfid umzusetzen, so daſs die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs ohne Lüften der Masse leicht vor sich geht. In anderen Gasanstalten wird Sauerstoffgas dem Rohgase zugesetzt, um die Umsetzung des Schwefelcalciums zu beschleunigen; der Sauerstoff wird nach dem Verfahren der Brin's Company mit Baryt dargestellt, und der Herstellungspreis ist 10,6 Pfg. auf 1 cbm. In Ramsgate, wo

[1]) Ber. 26, 2070—2073. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, S. 500; f. 1885, S. 723. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, II, 559. — [4]) Dingl. pol. J. 288, 140.

dieses Verfahren angewandt wird, enthält das Rohgas 0,9 Vol.-Proc. Kohlensäure und 0,9 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff, welche nebst etwa drei Viertel des vorhandenen Schwefelkohlenstoffs leicht absorbirt werden: der Schwefelgehalt des reinen Gases übersteigt nie 22 g in 100 cbm. — In Belfast wird aus dem Rohgase mittelst Ammoniak (Claus' Verfahren) die Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyan und ein grofser Theil des Schwefelkohlenstoffs entfernt. Leybold sieht in der Reinigung des Gases mittelst Ammoniak die Gasreinigung der Zukunft, wenn auch in anderer Form, als sie in Belfast ausgeführt wird. *Cr.*

H. Bunte[1]) berichtete über Carburation des Leuchtgases. Die Carburirung mit Kohlenwasserstoffen hat ihre Grenze in derjenigen Menge, welche bei den niedrigsten Temperaturen der Rohrleitung in gasförmigem Zustande bestehen kann. Auch wenn man eine Minimaltemperatur von ÷ 10° in der Rohrleitung annimmt, können sehr erhebliche Mengen von Gasolin, Hexan und Benzol dem gewöhnlichen Leuchtgase zngesetzt werden, ohne dafs eine Ausscheidung zu befürchten ist. Bei der Bestimmung des Leuchtwerthes der Carburationsmittel mufs nicht nur die Menge dieser, sondern auch die Zusammensetzung der nicht leuchtenden Gasbestandtheile, die Natur des Brenners und Anderes berücksichtigt werden. Die Versuche wurden mit Karlsruher Leuchtgas angestellt, dem durch concentrirte Schwefelsäure die leuchtenden Bestandtheile entzogen wurden. Der höchste Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase fiel mit dem höchsten Nutzeffect zusammen. Zur Erzeugung von 100 Hefnerlichtern wurden im Schnittbrenner verbraucht: 45 g Benzol, 51 g Toluol, 190 g Pentan, 170 g Hexan, 160 g Petroläther (Schmelzp. 75 bis 80°), 232 g Aethylen, 120 g Amylen. Die Carburirung erfolgt auf drei Wegen, a) durch kalte Carburirung mit fertig gebildeten, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, b) durch Carburation in der Hitze, indem das mit dem Carburationsmittel vermischte Leuchtgas erhitzt wird, oder c) indem das für sich durch Erhitzung vergaste Mittel dem Leuchtgas beigemengt wird. *Cr.*

Ein Bericht des Technikervereins der sächs.-thür. Mineralölindustrie über sein Vereinsjahr 1892 enthält Referat eines Vortrages von Reinecke über die Verwendung der Schweelgase zur Beheizung der Schweelöfen[2]). Weiter werden einige von Rosenthal angestellte Versuche und Untersuchungen erwähnt, die

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 636 u. J. f. Gasbeleucht. 36, 503—504. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 93, 106.

durch Veränderung der Qualität der von ihm verwendeten *Theersorten* veranlafst wurden, indem Brandharze in gröfserer Menge auftraten und der Paraffingehalt sank; dies ist mit der in Folge eingerichteter Gasfeuerung erhöhten Schweeltemperatur in Zusammenhang zu bringen. — Der *Gehalt des Braunkohlentheers an aromatischen Kohlenwasserstoffen* wurde von Heusler[1]) in 1892 eingehend untersucht. — Nach einigen in der Versuchsstation für Oelgas des Verkaufssyndicates für Paraffinöle in Halle angestellten *Untersuchungen über das Auerlicht bei der Verwendung von Oelgas* wurde gefunden, dafs ein Auerbrenner stündlich 50 bis 55 Liter Gas verbraucht und bei 4 bis 5 cm Druck 33 bis 36 Hefnerlichte liefert. — Zur *Abkühlung der Paraffinmassen zwecks Krystallisation* bedienen sich die meisten Fabriken des Vereinsgebietes der Winterkälte, doch sind auch in den gröfseren Fabriken *Kältemaschinen* in Gebrauch; über die letztgenannten wurde ein Vortrag von Riehm gehalten. *Cr.*

Eine Untersuchung californischen Petroleums wurde von F. Lenzfeld und E. O'Neill[2]) unternommen. Nach der vorläufigen Mittheilung wird Petroleum in grofser Menge in Ventura un Los Angelos County in Californien gefunden und ausgebeutet. Ein Product von Pico Cañon in den San Fernandobergen besitzt das spec. Gew. 0,8414 bei 15°, den Brechungsindex 1,4810; seine Farbe ist dunkelgrün. Dieses Petroleum scheint Paraffine, Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe zu enthalten; in seiner Zusammensetsung steht es zwischen dem kaukasischen und dem pennsylvanischen Petroleum. *Cr.*

Watson Smith und J. C. Chorley[3]) berichteten über die Zusammensetzung des petroleumartigen Bitumens von japanischer Kohle. Die aus den Kohlen von Milke durch Ausziehen mit Benzin erhaltene bituminöse Substanz stimmt in Geruch, Fluorescenz und Zusammensetzung mit dem Rohpetroleum überein. Durch fractionirte Destillation dieser Substanz (aus 5 kg Kohle) wurden verschiedene Destillate erhalten; das zwischen 100 bis 200° Uebergehende hatte das spec. Gew. 0,858 und enthielt nur Spuren Phenole, das zwischen 200 und 300° Uebergehende vom spec. Gew. 0,910 etwas mehr und die Fraction 300° und darüber 1 g Phenol aufser geringen Mengen von stickstoffhaltigen Basen, welche einen charakteristischen Geruch nach Pyridin und Chinolin hatten. Die bei 150° siedende Fraction enthielt aromatische

---

[1]) Ber. 28, 1665. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 19. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 221.

Kohlenwasserstoffe, und diese absorbirten Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff. — Da stickstoffhaltige Basen demnach in dem Bitumen einer Kohle vorkommen, ist die Anwesenheit solcher kein Beweis für den thierischen Ursprung des Petroleums. — Die erwähnten Kohlen sind ein Lignit; sie enthalten noch die Kohlenwasserstoffe, welche durch die anhaltende Wirkung von Druck und Wärme aus den älteren Kohlen entfernt worden sind. *Cr.*

C. Engler[1]) besprach die Bildung des Erdöls, indem er die chemische Zusammensetzung der Erdöle verschiedener Herkunft beleuchtete und die über die Entstehung des Erdöls aufgestellten Hypothesen näher erwähnte. Gegen die Mendelejeff'sche Anschauung macht er verschiedene Einwendungen; nach dieser sollte man, wenn sie richtig wäre, Erdöl vorzugsweise in Spalten und Rissen vulcanischer Gesteine erwarten, während die Vorkommen in den Karpathen beweisen, dafs gerade dort, wo vulcanische Bildungen sich finden, kein Petroleum vorhanden ist. Wäre Erdöl bei höherer Temperatur entstanden, so müfste es aromatische Verbindungen enthalten, wie sie aus den Paraffinen bei höherer Temperatur entstehen; solche sind aber gar nicht oder nur in sehr geringer Menge in den Erdölen vorhanden. Die Annahmen von Rofs und die kosmische Entstehung des Erdöls, welche Sokoloff für möglich hält, sind noch unwahrscheinlicher. — Für die von Engler begründete Annahme der Entstehung von Erdöl aus thierischem Fett läfst sich die Gegenwart von Erdöl in den Kammern von Orthoceratiten des canadischen Trentonkalkes anführen, sowie die Bildung von Erdöl in den Korallenbänken des Rothen Meeres. Engler beschreibt dann seine früher ausgeführten Versuche[2]), aus Thran ein erdölähnliches Product durch Destillation unter Druck herzustellen. Die fast völlige Abwesenheit von stickstoffhaltigen Substanzen im Erdöl rührt daher, dafs die Eiweifsstoffe viel eher zerstört werden, als die Umsetzung des Fettes beginnt. *Cr.*

C. Engler und L. Singer[3]) berichteten über den Nachweis von Paraffin und von Schmieröl in dem Druckdestillat des Fischthrans. Gegen die Theorie der Bildung des Erdöls aus thierischen Fettresten ist der Einwand erhoben worden, dafs weder Paraffin noch Schmieröle in den Druckdestillaten natürlicher Glyceride und höherer Fettsäuren gefunden worden sind. Es hat sich nun gezeigt, dafs in den verschiedenen Partien der in kleineren und

---

[1]) Chem. Centr. **64**, I, 404. — [2]) JB. f. 1888, S. 2839. — [3]) Ber. **26**, 1449—1451.

größseren Behältern aufbewahrten hochsiedenden Residuen des Thrandruckdestillates eine krystallinische Ausscheidung nach vorhergehender ziemlich strenger Kälte auftrat; diese Ausscheidung bestand aus Paraffin. Es gelang auch, direct in dem rohen Druckdestillat Paraffin nachzuweisen, indem man durch Natronlauge alle unzersetzten Fettstoffe entfernte und dann das Product Wochen lang der Winterkälte oder künstlichen Abkühlung aussetzte. Auch Schmieröle wurden auf Grund ihrer Viscosität nachgewiesen. *Cr.*

E. Dieckhoff. Zur Kenntniſs der Druckdestillate des Thrans [1]). — Aus den durch trockene Destillation aus Braunkohle oder bituminösen Stoffen erhaltenen Oelen und auch aus allen natürlichen Erdölen lassen sich durch Behandlung mit starker Schwefelsäure, Sulfosäuren und Sulfonen (Tumenolsulfosäure bezw. Tumenolsulfon) Verbindungen mit stark reducirenden Eigenschaften herstellen. Zur weiteren Identificirung der Druckdestillate des Fischthrans mit den Bestandtheilen des natürlichen Erdöls untersuchte Verfasser, ob die ersteren mit Schwefelsäure die gleichen Producte ergeben würden. Durch Destillation unter Druck aus Leberthran dargestelltes Oel (künstliches Petroleum) wurde mit Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt, dann mit 20 Proc. rauchender Schwefelsäure von 3 Proc. Anhydritgehalt unter Erwärmen auf 80° versetzt. Die so erhaltene Substanz stimmt in ihren Eigenschaften vollständig mit dem von Spiegel auf gleiche Weise hergestellten Tumenolsulfon überein. Die gleichzeitig dabei entstandene Sulfosäure zeigt ebenfalls Uebereinstimmung mit Spiegel'schen Tumenolsulfosäuren. Unterwirft man gereinigtes Drucköl einer fractionirten Destillation und unterwirft jede Fraction obiger Behandlung unter Anwendung von Schwefelsäure mit höherem Anhydritgehalt, so zeigt sich die auch von Spiegel bei den Tumenolpräparaten beobachtete Thatsache, daſs das Sulfonirungsproduct um so mehr Sulfosäure und um so weniger Sulfon enthält, je stärker die angewandte Schwefelsäure gewesen ist. *L. H.*

Ed. Donath und Rob. Straſser. Notiz über das Stearinpech [2]). — Bei der Destillation der sogenannten *Goudrons* mit überhitztem Wasserdampf bei ca. 300° resultirt schlieſslich ein schwarzer dicktheeriger Rückstand, das *Stearinpech*. Dasselbe lieferte bei vorsichtiger Destillation 80,5 Proc. flüchtiger Substanzen und 19,5 Proc. eines koksartigen Rückstandes. Bei der Destillation trat anfangs von 50 bis 150° ein starker Acroleïngeruch auf. Die Fractionen von 150 bis 200, 200 bis 250, 250

[1]) Dingl. pol. J. 287, 41—43. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1788.

bis 300° waren gelb bis braun gefärbt und zeigten alle starke Fluorescenz. Die Fractionen von 300 bis 350° und über 350° zeigten im Engler'schen Viscosimeter die specifische Viscosität von 3,26, und es schieden sich aus ihnen, schon bei Temperaturen unter 10°, ziemlich reichliche Mengen vaselinartiger Substanzen aus. Verfasser glauben nach ihren Versuchen, dafs das Stearinpech vielleicht direct, eventuell nach Verseifung der vorhandenen Fettsäuren oder durch Destillation auf 300 bis 350° bei der Bereitung consistenter Schmiermittel sich verwenden lassen dürfte. — Zum Schlufs weist Donath auf die Engler-Höfer'sche Theorie der Erdölbildung hin, für die die Bildung und Zusammensetzung des Stearinpeches von gewissem Interesse ist. *Rh.*

Aisinmann[1]) hielt in dem Hamburger Bezirksverein einen Vortrag über die Hypothesen der Erdölbildung, auf welchen hier verwiesen wird. *Cr.*

R. Benedikt[2]) berichtete über Ekenberg's Raffinationsverfahren von Oelen, Fetten u. dgl. Dieses Verfahren besteht darin, dafs die Oele continuirlich durch ein System von Emulsoren und Separatoren hindurchlaufen und auf diesem Wege der Einwirkung der Reagentien, sowie den erforderlichen Waschungen unterworfen werden. Die Waschelemente sind Waschbatterien, und ihre Leistungen werden näher erwähnt, und zur Erläuterung des Verfahrens werden als Beispiele die folgenden angeführt: I. Raffiniren von *Vaselinölen* und schweren *Mineralölen*; II. Raffiniren von *fetten Oelen*, und III. Entsäuern stark saurer Fette und fetter Oele. Bezüglich der Details wird auf die Originalabhandlung hingewiesen. *Cr.*

Frasch. Fr. P. Nr. 23044 bis 23047[3]). — Eine Reihe von Patenten, die die Behandlung des Rohpetroleums mit Schwefelsäure zum Zwecke der Darstellung von Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe zum Gegenstande haben. Es bilden sich zwei Sulfosäuren, die sich durch die Löslichkeit resp. Unlöslichkeit ihrer Kalksalze unterscheiden und trennen lassen. Die Säuren dienen zur Darstellung von Farbstoffen. Solche erhält man auch direct aus den natürlichen Kohlenwasserstoffen aller Art, wenn man dieselben zugleich oxydirt und sulfonirt. *Ldt.*

K. J. Lissenko. Ueber den Einflufs der Stärke der Säure, welche zur Reinigung der Naphtaöle diente, auf die photometrischen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 93, 738. — [2]) Daselbst, S. 672. — [3]) Monit. scientif. 7, Pat. 330—331.

Eigenschaften derselben [1]). — Beim Reinigen von Solaröl mit Schwefelsäure besserte sich das Aussehen und der photometrische Werth desselben bedeutend bei Anwendung stärkerer Säure. Die Versuche wurden mit den sogenannten „scharfen Kerosinen“ angestellt vom spec. Gew. 0,865. Zur Reinigung wurden angewandt: Englische Schwefelsäure mit 94 Proc. Monohydrat, Monohydrat, warme rauchende Schwefelsäure mit 6 Proc. Anhydridlösung. Nach solcher Bearbeitung wäscht Verfasser nicht mit starker, sondern mit schwacher Lauge (7 bis 8 Proc.). Der Verlust ist sehr gering (2 bis 3 Proc. gegen 20 Proc. früher). Der Aschengehalt war im Durchschnitt 0,0002 bis 0,0007 Proc.; spec. Gew. 0,866; Entflammungspunkt 109°. Wie Versuche beweisen, hat die Stärke der gebrauchten Säure keinen Einflufs auf die Anwendbarkeit des Oels in der Lampe. *Bru.*

H. A. Frasch. Verbesserung in der Methode zur Darstellung eines Farbstoffes aus Petroleum. Engl. P. Nr. 10320 vom 25. 5. 1893 [2]). — Man erhält einen *braunen Farbstoff*, wenn man Mineralöle mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt. Nach längerem Stehen der sauren Flüssigkeit oder nach kurzem Erhitzen wird dieselbe entweder verdünnt oder neutralisirt, worauf der Farbstoff ausfällt. Derselbe wird dann in heifsem Wasser gelöst, filtrirt und in das Calcium- oder Natriumsalz übergeführt. *Sd.*

A. M. Villon. Fabrikation von consistentem Fett [3]). — Consistentes Fett ist eine Auflösung von Kalkseife in Mineralöl. Es werden drei Verfahren zu seiner Herstellung angegeben. 1. Man löst, in der Wärme und unter Druck, 5- bis 20 proc. Kalkseife in Mineralöl. Die Kalkseife wird durch Zersetzen von Leinölseife mit Mineralöl dargestellt. 2. Man erhitzt unter Druck Leinöl, Mineralöl und Kalk 5 bis 6 Stunden lang bei 170 bis 175°. 3. Man erhitzt in einem Hektoliter-Bottich 200 Liter Wasser und 40 kg gelöschten Kalk zum Sieden, fügt 250 kg Mineralöl und 100 kg Leinöl zu, erhält 5 bis 6 Stunden im Sieden und läfst 2 Tage erkalten. — Das Leinöl kann ganz oder theilweise durch vegetabilische, aber nicht durch animalische Oele ersetzt werden, und statt des Kalkes kann man Baryt, Strontian oder Magnesia benutzen. *Mt.*

Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Fette,

---

[1]) Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1118 u. J. russ. techn. Ges. 27 [6], 1—9. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 756. — [3]) Chem. Centr. 65, I, 251; Bull. soc. chim. 9, 1044—1046.

Oele, Seifen- und Naphta-Iudustrie wurde von D. Holde[1]) geliefert. *Cr.*

Auch Richard Kissling[2]) berichtet über die Fortschritte auf dem Gebiete der Erdöl-Industrie als Nachtrag des oben erwähnten Berichtes. *Cr.*

Edgar v. Boyen[3]) lieferte Beiträge zur Ceresinfabrikation. — Ceresin ist plastischer als Paraffin, obwohl ein Theil der Plasticität des Erdwachses bei der Einwirkung von Schwefelsäure, welche zur Entfärbung und Desodorirung nöthig ist, verloren geht. Das Erdwachs wird zur Reinigung mit 18 Proc. einer Schwefelsäure, welche 78 Proc. SO_3 enthält, allmählich auf 170 bis 175° erhitzt. Sowohl die Temperatur als die Concentration der Schwefelsäure sind auf die Trennbarkeit des Ceresins von den Nebenproducten von Einflufs. Das richtig behandelte Ceresin ist durchaus indifferent, verkohlt beim Erhitzen mit der Schwefelsäure nicht, geht aber bei höheren Temperaturen mit den Säuredämpfen über. Ehe es mit Reinigungspulver behandelt wird, mufs es durch ein aus Blutlaugenrückständen bereitetes Pulver neutralisirt werden: als Reinigungspulver dient am besten Blutkohle; reines Ceresin läfst sich nicht durch eine Operation erhalten: das erst erhaltene „naturgelbe Ceresin“ wird unter Verwendung einer stärkeren Säure mit etwa 81 Proc. Anhydrid nochmals denselben Operationen unterworfen. In der Ceresinfabrikation läfst sich durch Maschinenarbeit ein gleich günstiges Resultat wie bei der bisher ausnahmslos angewandten Handarbeit erzielen. Das in der Mineralölindustrie gebräuchliche Verfahren, in geschlossenen Apparaten mit Rührwelle und Prefsluft zu arbeiten, scheint auch für die Ceresinbehandlung grofse ökonomische und technische Vortheile zu besitzen. Weiter wird über die Untersuchung des Ceresins und über Ceresincompositionen sowie über die Anwendung der beim Pressen zurückbleibenden Pulverrückstände auf Ceresin berichtet. Schliefslich werden die zur Trennung von Asphalt und Ceresin verwendeten Pressen beschrieben. *Cr.*

C. F. Göhring. Die elektrische Erregung des Benzins und die Verhütung dadurch entstehender Brände[4]). — Verfasser empfiehlt gemäfs der Angabe von M. M. Richter (vgl. dessen Broschüre „Die Benzinbrände in chemischen Wäschereien“) zur Verhütung der Erzeugung von Elektricität, dem zur Behandlung

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 979. — [2]) Daselbst, S. 1153. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 93, 414—420, 448—450, 581—590, 601—607. — [4]) Chemikerzeit. 17, 1634.

von Wolle oder Seide zu verwendenden Benzin ca. 0,2 Proc. einer in Benzin löslichen Seife zuzusetzen. *Th.*

H. Gilbert. Ueber künstliche Hervorrufung von Benzinbränden [1]). — Verfasser hat Benzinbrände, die von M. Richter künstlich hervorgerufen wurden, beobachtet. Letzterer bespricht die von ihm aufgeklärten elektrischen Erscheinungen und die übrigen Factoren, die besonders geeignet sind, in Wollwäschereien Selbstentzündungen von Benzin zu erzeugen. Zur Verhütung von Benzinbränden wird ein „Antibenzinpyrin" benanntes Mittel, dessen Zusammensetzung nicht angegeben wird, empfohlen. Es soll schon in 0,1 proc. Lösung antielektrische Wirkung haben. *Mt.*

I. Kondakow [2]) berichtete im Anschluſs an frühere Untersuchungen [3]) über *Verbindungen von Chlorzink mit Olefinen.* — Er erhielt bei der Einwirkung von feuchtem, sogenanntem gemischtem *Amylen* vom Siedepunkte 25 bis 29° auf geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur neben einem aus Isopropyläthylen vom Siedepunkte 20 bis 21° und Diamylen vom Siedepunkte 154 bis 156° bestehenden Oel Krystalle von der Zusammensetzung $C_5H_{10} . 2 ZnCl_2$ oder $C_5H_{10} . 2 ZnCl_2 . H_2O$, welche beim Behandeln mit Wasser Dimethyläthylcarbinol und mit Salzsäure das Chlorür davon gaben. Wird das gemischte Amylen, anstatt bei Zimmertemperatur, bei 100° mit Chlorzink behandelt, erhält man, da die Krystalle sich schon bei 40° zersetzen, bei der Zersetzung des Productes mit Wasser nur Isopropyläthylen und Diamylen. *Trimethyläthylen* giebt ebenfalls mit Chlorzink eine Verbindung, welche prismatische Krystalle darstellt, die beim Behandeln mit Wasser und Salzsäure Dimethyläthylcarbinol resp. das tertiäre Amylchlorid geben. Die krystallinische Verbindung des *Isobutylens* mit Chlorzink liefert bei der Zersetzung mit Wasser Trimethylcarbinol. Versuche, die Chlorzinkverbindungen mit Isopropyläthylen und dem symmetrischen Methyläthyläthylen zu erhalten, blieben erfolglos. Die Fähigkeit zur Bildung krystallinischer Verbindungen mit Chlorzink kommt also nur solchen Olefinen zu, welche bei doppelter Bindung noch ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten. Die Bildung tertiärer Alkohole bei der Zersetzung dieser krystallinischen Verbindungen ist als das Resultat der Ersetzung des mit dem Kohlenwasserstoff verbundenen Chlorzinks durch Wasser anzusehen. — Im Anschluſs hieran berichtete Verfasser noch über die durch

---

[1]) Hamburger Bezirksverein 29/III; Zeitschr. angew. Chem. **93**, 503—504. — [2]) J. pr. Chem. **48**, 467—486. — [3]) Ber. **25**, Ref. 864.

die Gegenwart von Chlorzink bedingte Synthese von Aethern tertiärer Alkohole aus Olefinen und organischen Säuren. Zu dem Ende werden die Säure und das tertiäre Olefin in molekularen Mengen mit 3 bis 5 g gepulvertem Chlorzink auf je 25 g des Kohlenwasserstoffs in einem Kölbchen ca. 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, der Kolbeninhalt dann in Wasser gegossen und das darin unlösliche Oel nach dem Trocknen durch fractionirte Destillation gereinigt. Der auf diese Weise gewonnene tertiäre *Essigsäureamyläther* siedet bei 124 bis 124,5°. Die im Reactionsproduct enthaltenen, die Zinkverbindung darstellenden Krystalle entsprechen annähernd der Formel $C_5H_{10}OC_2H_3O$ $. 2 ZnCl_2 . C_2H_4O_2$. In gleicher Weise wurden noch folgende tertiäre Aether dargestellt: der bei 112 bis 113° siedende *Ameisensäureamyläther* mit dem spec. Gew. 0,9088; der bei 142 bis 143,5° siedende *Propionsäureamyläther* mit dem spec. Gew. 0,8769; der bei 164° siedende *Normalbuttersäureamyläther* mit dem spec. Gew. 0,8769; der bei 153 bis 155° siedende *Isobuttersäureamyläther* mit dem spec. Gew. 0,8706; der bei 173 bis 174° siedende *Isovaleriansäureamyläther* mit dem spec. Gew. 0,8729; der bei 51° schmelzende *Essigsäurebutyläther* und der bei 143° schmelzende *Essigsäurehexyläther.* Die Versuche ergeben, dafs die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, die bei doppelter Bindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, schon bei Zimmertemperatur mit Leichtigkeit in Gegenwart von Chlorzink sich mit organischen Säuren verbinden, wobei die entstehenden Aether dann mit dem Chlorzink Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}RCOHO . 2 ZnCl_2$ $. RCOHO$ eingehen. Die anderen Olefine, das Isopropyläthylen, das symmetrische Methyläthyläthylen, das Propylen und Aethylen besitzen diese Fähigkeit nicht. Also werden Aether nur von den Olefinen gebildet, welche auch mit Chlorzink krystallinische Verbindungen geben. *Wt.*

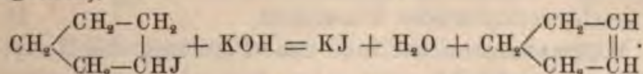
Nach C. A. F. Kahlbaum [1]) (D. R.-P. Nr. 66866) geschieht die Herstellung von reinem Amylen, $CH_3CH{=}C{=}(CH_3)_2$, durch Abspaltung aus tertiärem Amylalkohol (Amylenhydrat). Reine Olefine wie Butylen lassen sich nicht aus dem entsprechenden Alkohol durch Schwefelsäure erhalten. Auch Amylen läfst sich in dieser Weise oder durch Anwendung von Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid nicht erhalten, dagegen sind die festen organischen Säuren und das Phosphorsäurehydrat im Stande, aus Amylenhydrat reines Amylen zu liefern. Tertiärer Amylalkohol

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 93, 202.

wird im Wasserbade mit einer organischen Säure, wie Weinsäure, Citronensäure oder am besten Oxalsäure erwärmt, wobei glatt Wasser und Amylen entstehen; nach Abdestillation des Amylens kann die Säure wieder benutzt werden. Das Amylen siedet bei 38°. Auch Phosphorsäure oder eine 60- bis 80 proc. Lösung derselben kann zur Ausführung der Reaction angewandt werden. *Cr.*

Iwan Kondakow. Zur Frage über die Zusammensetzung des käuflichen Amylens [1]). — Darin ist nach dem Verfasser *Propyläthylen* nicht enthalten. Der in concentrirter Schwefelsäure von 10° lösliche Antheil besteht, wie bekannt [2]), aus *Trimethyläthylen* und etwas *asymmetrischem Methyläthyläthylen*. Der darin unlösliche Antheil enthält außer *Isopentan* noch *symmetrisches Methyläthyläthylen* und *Isopropyläthylen* nebst kleinen Mengen der beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe, die der Lösung entgangen sind. *O. H.*

Carl Gärtner. Das Pentamethenylen und sein Dibromür [3]). — *Pentamethenyljodid* spaltet unter der Einwirkung alkoholischer Kalilauge Jodwasserstoff ab und giebt einen neuen, ungesättigten, ringförmig constituirten Kohlenwasserstoff, das *Pentamethenylen* (*Cyklo-penten*),



Man erwärmt 1 Mol. Jodid mit $1^1/_2$ Mol. Aetzkali in 20 proc. alkoholischer Lösung sechs Stunden lang auf dem Wasserbade unter Eiswasser-Rückflufskühlung. Dann wird abdestillirt und der Kohlenwasserstoff mit Eis abgeschieden. Er ist ein farbloses, durchdringend riechendes, auf Wasser schwimmendes Oel, das bei 45° siedet und die Dampfdichte 2,45 (berechnet 2,35) besitzt. Das *Pentamethenylen* verbindet sich energisch mit Brom zu dem Dibromid $C_5H_8Br_2$. Bei der Darstellung wird mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Eiswasser gekühlt. Das *Pentamethenylenbromid* ist ein schwach gelbliches Oel, das unter 45 mm Druck bei 105 bis 105,5° siedet, bei Atmosphärendruck sich zersetzt. *O. H.*

I. Kondakow. Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf Dimethylallen [4]). — Durch Behandlung von *Dimethylallen*, $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$, mit Chlorwasserstoffsäure erhielt Verfasser die

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **24**, 92—113; Auszug Chem. Centr. **64**, I, 383. — [2]) Vgl. JB. f. 1876, S. 349; f. 1877, S. 363 u. f. — [3]) Ann. Chem. **275**, 331—332. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **24**, 513—515; Auszug Chem. Centr. **64**, I, 635; Ber. **26** [4], 96—97.

beiden Chlorverbindungen $(CH_3)_2CCl-CH=CH_2$, das *Chlorhydrin des Isoprenhydrates*, und $(CH_3)_2CCl-CH_2-CH_2Cl$, das *β-Dimethyltrimethylenchlorid (2-Methyl-2, 4-dichlorbutan)*. Das ungesättigte Monochlorid bildet sich allein und quantitativ, wenn man den Kohlenwasserstoff sechsmal bei 0° mit Chlorwasserstoffgas sättigt und die Lösung danach längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läfst. Wird das Dimethylallen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 90° erwärmt, so entsteht das Dichlorid neben dem Monochlorid und ununtersuchten Nebenproducten. Das neue Amylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, siedet nicht ganz unzersetzt bei 152 bis 154°. Beim Erwärmen mit 1 proc. Pottaschelösung geht es leicht in den entsprechenden Glycol, den *2-Methyl-2, 4-Butandiol*, $(CH_3)_2COH-CH_2-CH_2OH$, über, eine zähe Flüssigkeit von brennend kühlendem Geschmack, dem spec. Gew. 0,9951 bei 0°, 0,9892 bei 20° und dem Siedepunkt 202 bis 203°. Durch 1 proc. Chamäleonlösung wird der Glycol fast vollständig zu *β-Hydroxyvaleriansäure* neben sehr wenig Glyoxylsäure oxydirt. Durch Polymerisiren von Dimethylallen mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, bei —20° erhielt Verfasser eine terpenartig riechende, bei 220—225° siedende, beim Stehen leicht veränderliche Flüssigkeit. *O. H.*

L. Maquenne. Ueber eine neue Bereitung des Acetylens [1]. — Verfasser beschreibt seine schon früher [2] mitgetheilten Versuche über Darstellung von *Baryumcarbid* und *Acetylen* ausführlicher. *O. H.*

Morris W. Travers. Methode zur Darstellung von Acetylen [3]. — Indem 45 g Natrium mit einem innigen Gemisch von gepulverter Gaskohle und trockenem Chlorcalcium in einem eisernen Gefäfs eine halbe Stunde auf helle Rothglut erhitzt werden, entsteht Calciumcarbid, das mit Wasser Acetylen entwickelt. Aus 1 g Natrium erhält man 240 ccm (berechnet 487 ccm) Gas. *Hz.*

Edward H. Keiser. The Metallic Derivatives of Acetylene [4]. — Sowohl in wässeriger wie in ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorid oder Silbernitrat entsteht mit Acetylen das Acetylenkupfer, Cu_2C_2, oder Acetylensilber, Ag_2C_2. Anders verhält sich eine Mercurisalzlösung; dieselbe giebt in alkalischer Lösung ein anderes Product als in neutraler. Leitet man Acetylen in eine Lösung von Mercurijodid in Jodkalium, die mit Aetznatron ver-

[1] Ann. chim. phys. [6] **28**, 257—270. — [2] Compt. rend. **115**, 558. — [3] Chem. News **67**, 94; Ref. Chem. Centr. **64**, I, 560. — [4] Amer. Chem. J. **15**, 535—539.

setzt ist, so entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung C_2Hg. Derselbe zersetzt sich beim Erwärmen über 100° allmählich; rasch erhitzt, explodirt derselbe jedoch heftig unter Zurücklassung von Kohle und Quecksilber. Mit einer alkoholischen Jodlösung behandelt, bildet das Acetylenquecksilber langsam, schneller beim Erhitzen Dijodacetylen, das sich nach einiger Zeit polymerisirt unter Bildung von Hexajodbenzol, $C_6H_6J_6$ (Schmelzpunkt 187°). Leitet man dagegen das Acetylen in kalte wässerige Sublimatlösung, so bildet sich ein weifser, körniger Niederschlag, und Salzsäure tritt aus. Die Substanz hält hartnäckig Wasser zurück und besitzt nach längerem Trocknen im Exsiccator die Zusammensetzung $C_2(HgCl)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Durch verdünnte Salzsäure wird diese Verbindung nicht angegriffen. Sie besitzt entweder die Constitution $C_2(HgCl)_2$ oder ist ein Doppelsalz der Formel $C_2Hg + HgCl_2$. 1 Mol. verbindet sich leicht mit 4 At. Jod. Die Substanz explodirt nicht beim Erhitzen, sondern verpufft nur. Nimmt man das Erhitzen im einseitig geschlossenen Rohre vor, so sublimirt Calomel, und Kohle bleibt zurück. *Bru.*

Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. D. Herzfelder. Ueber Substitution in der aliphatischen Reihe [1]). — In Fortsetzung der von V. Meyer und seinen Schülern begonnenen Untersuchungen über den Eintritt von Halogenen in Kohlenwasserstoffe der Fettreihe wurden folgende Resultate erhalten. I. *Ueberführung der Monochloride in Dibromide.* Die Monochloride wurden mit der molekularen Menge Brom und Eisendraht in geschlossenen Röhren im Wasserbade bis zum Verschwinden des Bromdampfes erhitzt. *Propylchlorid*, sowie *Isopropylchlorid* gaben bei dieser Behandlung *Propylenbromid; n-Butylchlorid* lieferte hauptsächlich *1,2-Dibrombutan; Isobutylchlorid* gab ein Dritttheil *Isobutylenbromid*, $(CH_3)_2CBr—CH_2Br$, neben höher siedenden Producten, *tertiäres Butylchlorid* fast reines *Isobutylenbromid; Isoamylchlorid* lieferte nur *Isoamylmonobromid* und unbeständige Nebenproducte; ein Dibromid konnte nicht erhalten werden. Abgesehen vom letzten Fall sind also stets Dibromide von der Formel $CH_2Br–CHBr–$ entstanden. — II. *Die Chlorirung des Propylenchlorids* führte nicht zum Trichlorhydrin, wie nach

---

[1]) Ber. 26, 1257—1261.

Analogie der Bromirung des Propylenbromids erwartet wurde, sondern zu *1,1,2-Trichlorpropan*, CH_3-CHCl-$CHCl_2$. Die Chlorirung wurde sowohl durch Behandlung von 1 Mol. Propylenchlorid mit 1 Mol. Antimonpentachlorid, als auch durch Behandlung von 1 Mol. Propylchlorid mit 2 Mol. Antimonpentachlorid, sowie durch Reaction von flüssigem Chlor auf Propylenchlorid bei Gegenwart von Eisen ausgeführt. Immer wurde fast quantitativ das 1,1,2-Trichlorpropan erhalten, welches im Widerspruch mit einer älteren Angabe [1]) bei 132° siedet. Zum Vergleich wurden noch Trichlorhydrin mit dem Siedepunkte 154 bis 156° durch Einleiten von Chlor in Allylchlorid und 1,2,2-Trichlorpropan mit dem Siedepunkte 121° durch Behandlung von Chloracetol in Schwefelkohlenstofflösung mit Antimonpentachlorid dargestellt. Nach einer späteren Mittheilung [2]) wird das Chloracetol besser zuerst mit Chlorgas gesättigt und dann mit einem Tropfen Antimonpentachlorid versetzt. *O. H.*

A. D. Herzfelder. Ueber das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe [2]). — *Propylidenchlorid*, in Chloroformlösung mit Fünffach-Chlorantimon behandelt, lieferte dasselbe *1,1,2-Trichlorpropan*, das aus Propylenchlorid entstanden war. Dieses Trichlorpropan gab bei weiterem Chloriren *Pentachlorpropan*. Ein Chloratom in die Methylgruppe einzuführen, gelang nicht. *Trimethylenchlorid* wurde dargestellt, indem käufliches Bromid nach Keppler [3]) in Trimethylenjodid übergeführt und dieses mit frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser mehrere Tage gekocht wurde. Bei der Chlorirung mit 1 Mol. Antimonpentachlorid bei 120° gab es hauptsächlich *1,1,3-Trichlorpropan*, CH_2Cl—CH_2—$CHCl_2$. *Trichlorhydrin* gab beim Erhitzen mit 1 Mol. Antimonpentachlorid auf 150 bis 190° ein bei 180° siedendes *Tetrachlorpropan* [4]), wahrscheinlich CH_2Cl-CHCl-$CHCl_2$. *Gechlortes Acetonchlorid* lieferte mit Antimonpentachlorid auf dem Wasserbade bei 164° siedendes *1,2,2,3-Tetrachlorpropan* [5]). — Im Gegensatz zu dem Verhalten des Trichlorhydrins gegen Chlor widersteht das *Tribromhydrin* einer weiteren glatten Bromirung. *Normales Hexan* gab bei längerem Erwärmen mit 7 Mol. Brom bei Gegenwart von Eisen ein öliges, bisher nicht krystallisirtes *Hexabromhexan*. Auf gleiche Weise wurde aus normalem Heptylbromid *Heptabromheptan*, aus *Octylbromid Octobromoctan* erhalten. Aus den bis jetzt vorliegenden

---

[1]) JB. f. 1872, S. 330. — [2]) Ber. 26, 2432—2438. — [3]) Ber. 25, 1710. — [4]) JB. f. 1881, S. 384. — [5]) Daselbst 1865, S. 504.

Beobachtungen ergiebt sich folgendes Substitutionsgesetz[1]: *Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt es immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenirten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch für das Brom, wovon, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution niemals mehr als ein Atom an ein Kohlenstoffatom gebracht werden kann. Bei Einführung eines dritten Chloratoms tritt dieses dagegen häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei glatter Bromirung gerade so viel Bromatome auf, als er Kohlenstoffatome enthält. Chloride jedoch, welche an jedem Kohlenstoffatom schon ein Chloratom gebunden enthalten, nehmen noch weiteres Chlor auf.* *O. H.*

Richard Anschütz. Darstellung von reinem Chloroform mittelst Salicylidchloroform oder o-Homosalicylidchloroform[2]). — Die von dem Verfasser entdeckten krystallisirenden Verbindungen, *Salicylidchloroform*, $2\,C_{14}H_8O_4, 2\,CHCl_3$, und *o-Homosalicylidchloroform*, $2\,C_{16}H_{12}O_4, 2\,CHCl_3$, sind wenig löslich und enthalten das Chloroform nur lose gebunden; sie eignen sich daher zur Darstellung von *reinem Chloroform.* 100 Thle. Chloroform lösen bei 20° 3,14 Thle. Salicylidchloroform und 0,5 Thle. Homosalicylidchloroform, bei Siedetemperatur 6,98 Thle. der ersteren oder 2,7 Thle. der letzteren Verbindung. Das Salicylidchloroform verliert in pulverisirtem Zustande an freier Luft sein Chloroform zum gröfsten Theile schon bei 20°, hält sich aber in gut verschlossener Flasche beliebig lange. Das Homosalicylidchloroform ist bei gewöhnlicher Temperatur auch an offener Luft fast ganz beständig. In der Wärme geben beide Verbindungen ihr Chloroform leicht ab. Zur Darstellung von reinem Chloroform erhitzt man Salicylid oder o-Homosalicylid einige Zeit mit überschüssigem Chloroform am Rückflufskühler und überläfst die Mischung etwa 12 Stunden sich selbst. Man braucht nicht so viel Chloroform anzuwenden, dafs sich alles Salicylid oder auch nur der gröfste Theil desselben löst, da sich auch die ungelösten Theile mit Chloroform verbinden. Das entstandene Salicylid- oder Homosalicylidchloroform wird abfiltrirt, abgeprefst und bei niederer Temperatur getrocknet. Die trockene Masse wird in einem Destillirapparate mittelst eines Bades erwärmt und das überdestillirende reine Chloroform in einer trockenen Vorlage auf-

---

[1]) Vgl. V. Meyer u. Fr. Müller, JB. f. 1891, S. 788; J. pr. Chem. [2] **46**, 164. — [2]) Ann. Chem. **273**, 94—96.

gefangen. Das zurückbleibende Salicylid oder o-Homosalicylid kann aufs Neue verwendet werden. *O. H.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von chemisch reinem Chloroform [1]). D. R.-P. Nr. 70614 vom 14. April 1892. — Man erhitzt Salicylid [$C_{28}H_{16}O_8$] [2]) mit überschüssigem Chloroform einige Zeit lang am Rückflufskühler, läfst dann etwa 12 Stunden stehen, filtrirt das abgeschiedene *Salicylidchloroform*, $(C_{14}H_8O_4 + CHCl_3)_2$, ab, trocknet es und zerlegt die Verbindung durch Destillation in Salicylid und *Chloroform*. *Sd.*

F. A. Flückiger. Eigenthümliches Verhalten des Chloroforms [3]). — Nach Keller wird Emetin von Chloroform mit grofser Festigkeit zurückgehalten. Aehnliche Beobachtungen sind von Norton und Nichols an anderen Alkaloiden gemacht worden. Wendet man Chloroform zum Ausschütteln an, so emulsionirt sehr leicht die zur Abscheidung der Alkaloide alkalisch gemachte Flüssigkeit und die Schichtungsfläche der Flüssigkeiten wird unkenntlich. Verfasser beobachtete, dafs Chloroform vom Holze der Strychnos Ignatii hartnäckig zurückgehalten wird, selbst bei 100°, eine ähnliche Eigenschaft ist auch bei der Gerbsäuredarstellung bekannt. Die von Zeisel beschriebene Verbindung des Chloroforms mit Colchicin, sowie die Angaben von Anschütz über Salicylid- und Homosalicylidchloroform deuten darauf hin, dafs das Chloroform die Fähigkeit hat, chemische Verbindungen einzugehen (Bromoform scheint sich anders zu verhalten). Hierfür sprechen auch die von E. Schmidt beschriebenen Verbindungen des Chloroforms mit Berberin, sowie die von Willgerodt dargestellte, sehr beständige Verbindung des Chloroforms mit Aceton, die sogar sublimirbar ist. *Tr.*

David Brown. Ueber die Zersetzung des Chloroforms [4]). — Wenn Chloroform in Berührung mit einer begrenzten Menge Luft dem Lichte ausgesetzt wird, so bildet sich bald *freies Chlor*, das man mit Jodzink und Stärke nachweisen kann. Dann tritt der Geruch des *Kohlenoxychlorids* auf, und das Chlor verschwindet allmählich. Zuletzt bildet sich in kleiner Menge eine strohgelbe, auf dem Chloroform schwimmende Flüssigkeit, im Wesentlichen eine 35,5 proc. Lösung von *Chlorwasserstoff* in Wasser. Die von Ramsay vorgeschlagene Probe mit Barytwasser steht hinter den

---

[1]) Ber. 26, Ref., 968. — [2]) Daselbst, Ref., S. 651; D. R.-P. Nr. 68960. — [3]) Schweiz. Wochenschr. 31, 17—18 u. 57; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 660. — [4]) Pharm. J. Trans. 52, 792—793.

anderen Reactionen zurück, weil das Kohlenoxychlorid nicht das erste Zersetzungsproduct ist und am leichtesten am Geruch erkannt wird. Wahrscheinlich folgen die durch nachstehende Gleichungen ausgedrückten Umsetzungen auf einander:

1. $4 CHCl_3 + 3 O_2 = 4 COCl_2 + 2 H_2O + 2 Cl_2$;
2. $2 COCl_2 + 2 H_2O = 2 CO_2 + 4 HCl$;
3. $2 CHCl_3 + 2 Cl_2 = 2 CCl_4 + 2 HCl$.

Allerdings konnte Kohlenstofftetrachlorid bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Carbonylchlorid wurden im höchsten Falle 0,57 Proc. des angewandten Chloroforms gefunden; doch kann die unterbrochene Zersetzung durch Oeffnen des Gefäſses, Zufuhr frischer Luft und abermalige Belichtung wieder eingeleitet werden. Das Verhältniſs von Carbonylchlorid zu Chlor, das durch Silbernitrat fällbar war, stieg von $1 COCl_2 : 1{,}29 (Cl + HCl)$ in den Anfangsstadien der Zersetzung auf $1 COCl_2 : 4{,}69 HCl$ in den späteren. In Berührung mit reinem Sauerstoff zersetzt sich das Chloroform schneller als mit Luft; im luftleeren Raume wird es durch das Licht nicht zersetzt. Wenn das specifische Gewicht des Chloroforms (durch Zusatz von Alkohol?) auf 1,498 verringert wird, so hält es sich sehr lange Zeit unzersetzt. *O. H.*

Carl Schacht und E. Biltz. Die Zersetzung des Chloroforms [1]). — Veranlaſst durch vorstehende Mittheilung verweisen die Verfasser auf ihre älteren [2]) und neueren [3]) Untersuchungen. Brown's Angaben sind für völlig alkoholfreies Chloroform richtig; wenn auch nur Spuren von Alkohol vorhanden sind, so findet man Salzsäure statt des freien Chlors im Anfangsstadium der Zersetzung. Alkohol schützt das Chloroform vor Zersetzung, indem er das Chlor aufnimmt und das Kohlenoxychlorid in unschädliche Verbindungen überführt. Das Chloroform Pictet verdankt seine Haltbarkeit auch nur seinem Gehalt an Alkohol. Der Alkohol schützt nur im Verhältniſs seiner Menge; ist er verbraucht, so entstehen freies Chlor und Kohlenoxychlorid. Reines Chloroform siedet bei 62° unter 760 mm Druck und hat bei 15° das spec. Gew. 1,502. Letzteres wird durch Zusatz von Alkohol folgendermaſsen verändert:

Chloroform mit Alkoholprocent . .	0	0,25	0,5	1,0	2,0
Specifisches Gewicht bei 15° . . .	1,5020	1,4977	1,4939	1,4854	1,4705

O. H.

---

[1]) Pharm. J. Trans. 52, 1005—1006. — [2]) JB. f. 1867, S. 539; f. 1868, S. 327. — [3]) Pharm. J. Trans. 51, 1041; Chem. Centr. 63, I, 952.

David Brown. Ueber die Zersetzung von alkoholhaltigem Chloroform [1]). — Gegenüber vorstehender Mittheilung wird festgestellt: 1. Auch in alkoholhaltigem Chloroform sind freies Chlor und Kohlenoxychlorid als Zersetzungsproducte mit Jodzinkstärke bezw. Barytwasser nachweisbar. 2. Der Alkohol schützt nicht blofs dadurch, dafs er eine seiner Menge entsprechende Quantität Zersetzungsproducte unschädlich macht; er hemmt vielmehr aufserdem die Zersetzung auf noch unaufgeklärte Weise. Reines Chloroform und solches mit 0,077 Proc. Alkohol wurden gleich lange dem Lichte ausgesetzt; das alkoholhaltige blieb unverändert, während das reine 0,35 Proc. Kohlenoxychlorid und 1,33 Proc. Chlorwasserstoff gebildet hatte, die zusammen 2 Proc. Alkohol zur Bindung erfordern. Die Zersetzungsproducte des reinen Chloroforms würden somit 26 mal so viel Alkohol verbrauchen, als zur Verhinderung der Zersetzung thatsächlich nöthig war. *O. H.*

A. Besson. Ueber die Zersetzung des Chloroforms bei Gegenwart von Jod [2]). — Bei lebhafter Rothglühhitze zersetzt sich das Chloroform unter Abscheidung von Kohle und Bildung von *Perchlorbenzol*. Bei niedrigerer Temperatur ist die Zersetzung sehr schwach, wird aber durch Jod verstärkt. Wenn man einerseits reines, andererseits jodhaltiges Chloroform in geschlossenen Röhren auf 250 bis 275° erhitzt, so bleibt ersteres unverändert, während das letztere Kohlenstoff abscheidet. Um diese Zersetzung in gröfserem Mafsstabe zu bewirken, leitet man den Dampf von Chloroform, das mit 1 Proc. Jod versetzt ist, mehrmals durch ein schwach rothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Glasrohr. Die Temperatur wird so regulirt, dafs sich kein Kohlenstoff ausscheidet. Es entweicht Chlorwasserstoff und entsteht ein flüssiges Destillat, das nach der Trennung von Jod und unzersetztem Chloroform folgende Zusammensetzung hat. 100 Theile desselben enthalten: 35 Thle. *Kohlenstoffdichlorid*, C_2Cl_4, 20 Thle. *Perchloräthan*, C_2Cl_6, 15 Thle. *Kohlenstofftetrachlorid*, CCl_4, 10 Thle. *Perchlorbenzol*, 8 Thle. *Perchlorbutin*, C_4Cl_6, ein wenig *Pentachloräthan*, C_2HCl_5, und nicht isolirte Producte, worunter kleine Mengen Jodverbindungen. Das *Perchlorbutin* ist eine farblose, bei 210° unter geringer Zersetzung siedende, bei —35° nicht erstarrende Flüssigkeit, sonach verschieden von den zwei bisher beschriebenen Verbindungen der gleichen Formel. *O. H.*

A. Binz. Ueber den Werth gefärbter Gläser und die Ver-

[1]) Pharm. J. Trans. 53, 321. — [2]) Compt. rend. **116**, 102—103.

änderung des Chloroforms durch Licht [1]. — Alkoholhaltiges Chloroform blieb in farblosen Gläsern längere Zeit unverändert. Es scheint also, dafs nur reines, alkoholfreies Chloroform sich am Lichte leicht zersetzt. Jodmethyl, Bromäthyl und andere lichtempfindliche Substanzen halten sich am besten in gelben oder braunen Flaschen. Blaue und violette Gläser sind nicht viel besser als farblose. Durch Lichtwirkung wird im Sirupus ferri jodati nicht Halogenabspaltung hervorgerufen, sondern Reduction. *Mt.*

H. Erdmann. Ueber die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff [2]. — Die Unbequemlichkeiten der Darstellung von Kohlenoxychlorid durch Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor veranlafsten den Verfasser zur Prüfung anderer Methoden. Die Oxydation von Chloroform mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach Emmerling und Lengyel [3] giebt etwas bessere, aber immer noch nicht befriedigende Ausbeute, wenn man die concentrirte durch *rauchende* Schwefelsäure ersetzt. Unrichtig aber ist die von den genannten Autoren gegebene Reactionsgleichung: $2\,CHCl_3 + 3\,O = 2\,COCl_2 + Cl_2 + H_2O$, da überhaupt kein freies Chlor, sondern *Chromylchlorid* entsteht nach der Gleichung: $2\,CHCl_3 + CrO_3 + 2\,O = 2\,COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O$. Die Anwendung von Antimon zur Absorption des Chlors ist sonach überflüssig. Schützenberger [4] fand in der Umsetzung von Kohlenstofftetrachlorid mit Schwefelsäureanhydrid eine ergiebige Methode zur Entwickelung von Phosgen nach der Gleichung: $ClCl_4 + 2\,SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$. Zur *Darstellung* des Kohlenoxychlorids erhitzt man 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einem Rundkolben im Wasserbade zum Sieden und läfst aus einem Tropftrichter durch einen aufrecht stehenden Kugelkühler hindurch 120 ccm 80 proc. rauchende Schwefelsäure ($5\,SO_3 + H_2SO_4$) allmählich eintropfen. Das in regelmäfsigem Strome entwickelte Phosgen wird mit wenig Schwefelsäure gewaschen und in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage verdichtet. Zuletzt wird der Kolben noch fünf Minuten über freier Flamme erhitzt. Die Ausbeute an rohem Phosgen beträgt 90 Proc. der Theorie. Die im Siedegefäfse bleibende Mischung von Pyrosulfurylchlorid und Chlorschwefelsäure kann man durch Destillation reinigen und zum Sulfuriren verwenden. *O. H.*

---

[1] Chem. Centr. 65, I, 219—220; Pharm. Zeitg. 38, 762. — [2] Ber. 26, 1990—1994. — [3] JB. f. 1869, S. 245. — [4] Daselbst, S. 209.

F. Stanley Kipping. Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid [1]. — Dabei verwandelt sich ein grofser Theil des Heptylchlorids in ein neutrales *Oel*, das, mit Wasserdampf übergetrieben, sich als ein Gemenge erwies. Aus der höchst siedenden, bei 290 bis 310° gesammelten Fraction wurden bei der Abkühlung eine beträchtliche Menge farbloser Krystalle von der Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O$ erhalten, die bei 41° schmelzen. Die Bildung eines öligen Hydroxims, $C_{14}H_{20}NOH$, das allerdings nicht ganz rein erhalten wurde, spricht für die Ketonnatur dieses Körpers. Die bei 280 bis 310° übergehenden Fractionen des rohen Oeles gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Gemisch mehrerer Säuren, von denen die am wenigsten lösliche die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$ zu haben scheint und ein Silbersalz der Formel $C_{12}H_7O_6Ag_3$ giebt. Ihrer Zusammensetzung nach scheint diese Säure eine geschlossene Kette zu enthalten, und darum ist ihre Entstehung aus Heptylchlorid von besonderem Interesse. *Rh.*

Luginin und Kablukoff [2] bestimmten die „Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Broms mit einigen ungesättigten Körpern der Fettreihe". Sie fanden für:

Br_2 +	Trimethylen	27285
	Hexylen	28843
	Diallyl	56114
	Bromallyl	26695

Die Additionswärme wächst beim Uebergange zu den höheren Homologen und nimmt ab in Folge der Substitution eines Halogens. *St.*

Frédéric Swarts. Ueber das Fluorchlorbrommethan [3]. — In Fortsetzung seiner Untersuchungen [4] über die Einwirkung einer Mischung von Brom und Antimontrifluorid auf organische Halogenverbindungen hat der Verfasser das Chlordibrommethan, $CHClBr_2$, mit diesen Reagentien behandelt. Das Gemenge der drei Substanzen wurde in einem Glaskolben am Rückflufskühler 12 Stunden lang auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten enthielt der Kolben neben Krystallnadeln von Antimonbromür eine Flüssigkeit, welche abgegossen, mit Natriumsulfitlösung gewaschen, getrocknet und fractionirt wurde. Das so gereinigte *Fluorchlorbrommethan*, $CHFlClBr$, ist eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit von an-

[1] London Chem. Soc. 93; Chem. News 68, 266; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 65. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 425—429; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 18, 1043. — [3] Belg. Acad. Bull. [3] 26, 22—24, 102—106. — [4] Daselbst 24, 309 u. 459.

genehmem, chloroformartigem Geruch. Sie hat bei 16° das spec. Gew. 1,9058, wird bei — 65° nicht fest, siedet bei 38° und hat normale Dampfdichte. Am Sonnenlicht färbt sich die Verbindung etwas gelb; das Glas greift sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, zersetzt es aber in der Rothglühhitze. Salpetersäure wirkt nicht darauf ein, concentrirte Kalilauge zerstört die Verbindung und erzeugt Haloidsalze. Das Fluorchlorbrommethan ist der einfachste Repräsentant der Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff. Seine optischen Eigenschaften wurden indessen aus Mangel an Material noch nicht untersucht. Bei seiner Entstehung wird Brom, als das mit geringster Affinität zu Kohlenstoff begabte unter den drei Halogenen, durch das stärkere Fluor ersetzt. L. Henry [1]) weist aus Anlafs dieser Untersuchung darauf hin, dafs in halogenirten Methanderivaten durch Eintritt von Fluor für Wasserstoff der Siedepunkt merkwürdiger Weise erniedrigt wird, wie folgende Zusammenstellung ersehen läfst: CH_2ClBr siedet bei 68°, $CHFlClBr$ bei 38°; CH_2Cl_2 bei 41°, $CHFlCl_2$ bei 14,5°, $CHCl_3$ bei 61°, $CFlCl_3$ bei 24°. *O. H.*

G. Vulpius. Ueber die Löslichkeit von Jodoform [2]). — Aus Veranlassung der abweichenden Angaben verschiedener Arzeneibücher wird mitgetheilt, dafs nach eigenen Versuchen 1 Thl. Jodoform zur Lösung 67 Thle. Weingeist von 90,5 Volumproc. bei 17 bis 18°, 9 Thle. beim Siedepunkt und 5,6 Thle. kalten Aether bedarf. *O. H.*

Müller. Ueber den chemischen Einflufs des Lichtes auf das Jodoform [3]). — Die Lösungen von Jodoform in Glycerin, Wasser und wässerigen Lösungen werden weder durch zerstreutes Tageslicht, noch durch directes Sonnenlicht verändert; alkoholische und ätherische Lösungen werden nur durch directes Sonnenlicht unter Jodabscheidung zersetzt; bei Lösungen in Oel und Fetten tritt schon durch zerstreutes Tageslicht eine allerdings nicht weitgehende Zersetzung ein. Sehr schnell verändert sich eine Lösung von Jodoform in Chloroform; diese Zersetzung — die sich durch Violettfärbung bemerkbar macht — erfolgt schon bei Lampenlicht. Man hat dadurch ein bequemes Mittel, das Vorhandensein von unverändertem Jodoform in einer wässerigen oder Glycerinlösung schnell nachzuweisen: man schüttelt mit Chloroform aus und beobachtet, ob Violettfärbung eintritt. Jodol zeigt in einer Chloroformlösung dieselben Zersetzungserscheinungen. Man kann mit

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **26**, 23—24. — [2]) Ber. **26**, Ref. 327. — [3]) Pharm. Zeitg. **38**, 368.

Hülfe dieser Reaction feststellen, ob das Jodoform vom menschlichen Körper als solches resorbirt wird, und ob in thierischen Secreten nach Application von Jodoform dieses als solches vorhanden ist, oder ob es sich um die Wirkung des bereits abgeschiedenen Jods handelt. *Br.*

J. W. Retgers. Die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide in Jodmethylen[1]). — Zinnjodid löst sich in Jodmethylen und bildet eine schwarze, undurchsichtige Lösung, die bei 10° 22,9 Thle. Zinnjodid enthält. Die Löslichkeit steigt sehr mit der Temperatur. Das Jodid krystallisirt beim Erkalten in braunen, regulären Octaëdern. — Arsenjodid löst sich ebenfalls mit dunkelrother bis schwarzer Farbe. Die Löslichkeit bei 12° ist 174 Thle. Arsenjodid. Aus der warmen Lösung krystallisirt das Salz in braungelben, glänzenden Rhomboëdern. — Antimonjodid löst sich bei 12° mit 11,3 Gewthln. in Jodmethylen. Das Antimonsalz scheidet sich in braunen, hexagonalen Tafeln wieder aus. — Wismuthjodid ist viel weniger löslich, nur 0,15 Gewthle. bei 12°. Auch bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit kaum gröfser. Es krystallisirt in undurchsichtigen, hexagonalen Tafeln. — Die specifischen Gewichte dieser Lösungen schwankten zwischen 3,481 für Zinn und 3,340 für Wismuth. Durch Mischen von Arsen- und Zinnsalz konnte das specifische Gewicht auf 3,610 erhöht werden. — Andere Metalljodide konnten jedoch nicht zur Lösung gebracht werden. Auch Queksilberjodür ist so gut wie unlöslich. — Schwefel löst sich mit 10 Gewthln. bei 10°. Die gelbe, stark lichtbrechende Lösung ist leicht geneigt, sich zu übersättigen. Die Löslichkeit steigert sich rasch derart, dafs bei 113° der geschmolzene Schwefel in jedem Verhältnifs mit Jodmethylen mischbar ist. Er krystallisirt in der rhombischen Form aus den Lösungen aus. Selen löst sich zu 1,3 Thln. bei 12° auf. Es krystallisirt in der monoklinen Form aus den Lösungen. Tellur löst sich nur sehr wenig in Jodmethylen. Jod löst sich sehr reichlich, oberhalb des Schmelzpunktes ist die Mischbarkeit unbegrenzt. Phosphor (gelber) ist in Jodmethylen reichlich löslich. Die Lösung ist dunkelgelb und sehr stark lichtbrechend. Rother Phosphor, Arsen und Antimon lösen sich nicht in Jodmethylen. *Ldt.*

Maquenne, Verneuil und Taine. Verfahren zur Herstellung von Dijodacetylen, C_2J_2, und von Tetrajodacetylen, C_2J_4 [2]). Franz. Pat. Nr. 227785 vom 9. Febr. 1893. — Schüttelt man gas-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 343—350. — [2]) Monit. scientif. (4) 7, Pat. 246.

förmiges Acetylen oder eine wässerige Lösung desselben mit verdünnter Kalilauge und pulverisirtem Jod bis zur vollständigen Lösung des letzteren, so scheidet sich das *Hydrat des Dijodacetylens* in weifsen, krystallinischen Flocken aus. Wird zu dem Ganzen dann noch nach und nach etwas Salzsäure zugesetzt, um die gebildete unterjodige Säure in Freiheit zu setzen, und läfst man mehrere Tage hindurch stehen oder erwärmt auf 60 bis 90° kürzere Zeit, so bildet sich das *Tetrajodacetylen*, welches durch Waschen mit Wasser und Alkalien und Umkrystallisiren aus Benzol oder Toluol in Krystallen vom Schmelzpunkte 192° erhalten werden kann. *Sd.*

Nitroso- und Nitroderivate.

A. Potylitzin[1]) stellte für die „Structur der Nitroverbindungen und der Stickstoffoxyde" auf Grund der Unterschiede in Bildungsweise und Eigenschaften, die für die fette und für die aromatische Reihe charakteristisch sind, neue Formeln auf, denen zu Folge in erstere nicht das Dioxyd des fünfwerthigen Stickstoffs eintritt, sondern das Derivat der salpetrigen Säure oder des dreiwerthigen Stickstoffs, $-N\langle{}^{O}_{O}|$. Von letzterem werden auch die Nitrate und Nitrolsäuren mit dem Rest $-N{=}O$ hergeleitet. *St.*

J. Bewad. Die Synthese von Mononitroparaffinen[2]). — Nachdem die früher von verschiedenen Forschern unternommenen Versuche, die höher homologen fetten Nitroverbindungen durch synthetische Reactionen aus den niederen Gliedern herzustellen, fast ganz erfolglos geblieben sind[3]), fand der Verfasser in der Reaction von Zinkalkylen auf die einfacheren Chlor- oder Bromnitroverbindungen einen zum Ziele führenden Weg. Ueber einen Theil dieser Untersuchung, nämlich die Gewinnung von *tertiärem Nitrobutan* durch Behandlung von secundärem Bromnitropropan oder von Dibromnitroäthan mit Zinkmethyl wurde bereits[4]) berichtet. Das Verfahren wird jetzt folgendermafsen beschrieben: In den mit Kohlensäure gefüllten, 1 bis 2 Liter fassenden Kolben giefst man das Zinkalkyl, dann ganz trockenen absoluten Aether,

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 75—79. — [2]) Ber. 26, 129—139; ausführlicher J. pr. Chem. [2] 48, 345—383. — [3]) Vgl. hierüber JB. f. 1872, S. 288; f. 1873, S. 303, 333; f. 1885, S. 769; f. 1886, S. 1171; f. 1887, S. 760 u. 761; f. 1891, S. 809. — [4]) JB. f. 1891, S. 811.

hierauf die Halogennitroverbindung als solche oder in ätherischer Lösung. Auf jedes Halogenatom der Nitroverbindung nimmt man etwas mehr als 1 Mol. Zinkalkyl. Der mit einem oder besser mehreren Quecksilberventilen versehene Kolben wird mit Eiswasser gekühlt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Man läfst ihn zuerst unter Abkühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage oder Wochen lang stehen, bis die Gasentwickelung aufhört und der Kolbeninhalt beim Umschütteln nicht mehr raucht. Dann giefst man den Inhalt sehr vorsichtig und unter Umschütteln in Eiswasser, wobei brennbare Gase entweichen und Zinkhydroxyd ausfällt. Darauf destillirt man die flüchtigen Reactionsproducte mit Wasserdampf über, schüttelt das Destillat zur Entfernung basischer Nebenproducte mit Salzsäure und hebt die ätherische Schicht ab, trocknet und fractionirt sie. Nach dieser Methode wurde aus Bromnitroäthan und Zinkmethyl *secundäres Nitropropan* gewonnen, $CH_3-CHBrNO_2 + Zn(CH_3)_2 = CH_3-CH(NO_2)-CH_3 + BrZnCH_3$. Es siedet unter 750 mm Druck bei 117 bis 120° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,024; das nämliche specifische Gewicht zeigte ein nach V. Meyer's Methode bereitetes Präparat. Das Nitropropan löst sich in Kalilauge; die Lösung giebt mit Brom *secundäres Bromnitropropan*, das bei 0° das spec. Gew. 1,6562 hat und unter 712 mm Druck bei 151 bis 153° siedet[1]). — Aus Bromnitroäthan und Zinkäthyl wurde *secundäres Nitrobutan*[2]), $C_2H_5-CH(NO_2)-CH_3$, erhalten. Dasselbe hat bei 0° das spec. Gew. 0,9877 und siedet unter 747 mm Druck bei 138 bis 139°. Als Nebenproduct bildet sich wenig *Nitroäthan*, wahrscheinlich auf Grund der Reactionsgleichung $CH_3-CHBrNO_2 + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3-CH_2NO_2 + BrZnC_2H_5 + C_2H_4$. — *Tertiäres Nitrobutan*, $CNO_2(CH_3)_3$, wurde aufser den früher[3]) erwähnten Methoden auch durch Behandlung von Chlorpikrin mit Zinkmethyl, freilich nur zu 5 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten, $C(NO_2)Cl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = CNO_2(CH_3)_3 + 3ClZnCH_3$. Wahrscheinlich entstehen Nitromethan, Nitroäthan und secundäres Nitropropan als Nebenproducte, indem die Chloratome des Chlorpikrins entweder alle drei durch Wasserstoff oder theilweise durch diesen, theilweise durch Methyl vertreten werden. — *Tertiäres Nitropentan*, $(CH_3)_2C(NO_2)C_2H_5$, wurde einerseits durch Reaction von Zinkäthyl auf secundäres Bromnitropropan, andererseits (aber mit sehr geringer Ausbeute) durch Einwirkung von Zinkmethyl auf secun-

---

[1]) Vgl. JB. f. 1872, S. 292; f. 1874, S. 314. — [2]) Vgl. JB. f. 1874, S. 310. — [3]) JB. f. 1891, S. 811.

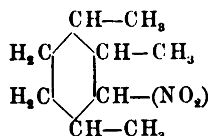
däres Bromnitrobutan dargestellt. Als Nebenproducte entstanden auch hier die durch Eintritt von Wasserstoff für Brom rückgebildeten ursprünglichen Nitroparaffine. Das tertiäre Nitropentan ist eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von saurem Geruch und ätzendem Geschmack; ihre Dämpfe reizen heftig die Augen; sie hat bei 0° das spec. Gew. 0,9783, siedet unter 748 mm Druck bei 149 bis 151° und hat normale Dampfdichte. Als tertiäre Nitroverbindung löst sie sich nicht in Kalilauge und reagirt nicht mit Brom oder salpetriger Säure. Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu Tertiäramylamin reducirt. — *Tertiäres Nitrohexan*, $CH_3-C(NO_2)(C_2H_5)_2$, wurde durch Behandlung von Dibromnitroäthan mit Zinkäthyl gewonnen. Da sein Siedepunkt dem des Dibromnitroäthans sehr nahe liegt, so gelingt die Abscheidung nur in solchen Versuchen, bei denen letzteres vollständig verbraucht wurde. Das Nitrohexan hat bei 0° das spec. Gew. 0,9775; es siedet unter 749 mm Druck bei 170 bis 172° und hat normale Dampfdichte. Mit Zinn und Salzsäure giebt es ein primäres Hexylamin und dieses ein krystallinisches Platindoppelsalz, $(C_6H_{13}NH_3)_2PtCl_6$. In gröfserer Menge entsteht bei vorstehender Reaction *secundäres Nitrobutan*, indem nur ein Bromatom durch Aethyl, das zweite durch Wasserstoff ersetzt wird. Das daraus dargestellte *secundäre Bromnitrobutan*, $C_2H_5-CBr(NO_2)-CH_3$, ist eine gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,5364 bei 0°; es siedet unter Zersetzung bei 173 bis 176°. — Bei der Reaction von Zinkäthyl auf Chlorpikrin entstehen *tertiäres Nitroheptan*, $CNO_2(C_2H_5)_3$, *secundäres Nitropentan*, $HCNO_2(C_2H_5)_2$, *primäres Nitropropan*, $H_2CNO_2(C_2H_5)$, *Nitromethan*, H_3CNO_2, und ein *Heptylen* neben einander. Diese Producte sind sehr schwer von einander zu trennen. Das *Nitroheptan*, nicht ganz rein erhalten, zwischen 185 und 190° siedend, zeigte bei 0° das spec. Gew. 0,9549 und ging bei der Reduction in ein Heptylamin über, woraus ein Platindoppelsalz, $(C_7H_{15}NH_3)_2PtCl_6$, in grofsen Tafeln erhalten wurde. Das secundäre *Nitropentan* oder *Diäthylnitromethan* ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, an Pfefferminze erinnerndem Geruch; sie hat bei 0° das spec. Gew. 0,9757, siedet unter 746 mm Druck bei 152 bis 155° und zeigt normale Dampfdichte. Die alkalische Lösung des Nitropentans giebt mit salpetriger Säure ein *Amylpseudonitrol*, $ON.C(NO_2)(C_2H_5)_2$, das in farblosen Tafeln krystallisirt, sich bei 63° blau färbt und bei 66° unter Zersetzung schmilzt. Mit Brom entsteht secundäres *Bromnitropentan*, $CBrNO_2(C_2H_5)_2$, ein schweres, schwach gelb gefärbtes, in Wasser und Alkali unlösliches Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren

läfst, bei 0° das spec. Gew. 1,4562 besitzt und in Benzollösung eine der Formel entsprechende Gefrierpunktserniedrigung bewirkt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt das Nitropentan ein primäres *Amylamin*, $H_2N.CH(C_2H_5)_2$, dessen Platinchloriddoppelsalz, $(C_5H_{11}NH_3)_2PtCl_6$, in grofsen Tafeln krystallisirt. — *Quecksilberäthyl* wirkt ähnlich dem Zinkäthyl auf. Bromnitrokohlenwasserstoffe ein. *O. H.*

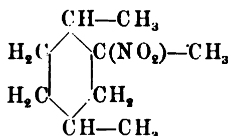
M. Konowalow. Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe [1]). — Vorläufige Mittheilungen hierüber hat der Verfasser schon früher [2]) veröffentlicht. Der jetzt vorliegenden ausführlichen Publication sind folgende neue Angaben zu entnehmen. Das *Nononaphten*, C_9H_{18}, läfst sich am besten nitriren, wenn man 1 Mol. desselben mit 1 Mol. Salpetersäure von 1,075 spec. Gew. (oder 12,7 Proc. Gehalt an HNO_3) vier bis fünf Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 125 bis 130° erhitzt. Das gewaschene und getrocknete ölige Reactionsproduct giebt bei der Destillation bis 145° zunächst unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff ab. Das zurückbleibende rohe Nitroproduct, dessen Menge etwa 51 Proc. des Nononaphtens beträgt, kann unter gewöhnlichem Druck nicht destillirt werden. Durch Destillation im Vacuum und durch Behandlung mit Kalilauge wird es in seine Gemengtheile geschieden. Der darin lösliche, etwa 20 Proc. des Rohproductes ausmachende Antheil ist *secundäres Mononitrononoaphten*; der unlösliche enthält 62,2 Proc. des Rohproductes an *tertiärem Nitrononoaphten*; in den höheren Fractionen befindet sich ein bei 230 bis 245° unter theilweiser Zersetzung siedender Salpetrigsäureester. Das *secundäre Nitrononoaphten*, $C_9H_{17}NO_2$, ist eine fast farblose Flüssigkeit; es siedet unter 40 mm Druck bei 130,5° und unter Atmosphärendruck mit theilweiser Zersetzung bei 224 bis 226°; sein specifisches Gewicht ist $d_0^0 = 0,9947$, $d_0^{20} = 0,9754$. Mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure giebt es Pseudonitrolreaction. In starker Kalilauge löst es sich beim Erwärmen vollständig. Die Lösung giebt mit Brom ein flüssiges *Bromnitrononoaphten*, $C_9H_{16}BrNO_2$, vom spec. Gew. $d_0^0 = 1,333$, $d_0^{20} = 1,3112$. Bei der Reduction der secundären Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure wird neben wenig Keton, $C_9H_{16}O$, ein *Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, erhalten. Dieses ist eine farblose, unter 752 mm Druck bei 175,5 bis 177,5° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_0^0 = 0,8434$, $d_0^{20} = 0,8270$. Sein Hydrochlorid

[1]) Ber. 26, Ref. 878—881; Chem. Centr. 64, II, 858—859 u. 1083—1084. — [2]) JB. f. 1890, S. 800; f. 1891, S. 823; f. 1892, S. 1081.

ist ein unkrystallisirbarer Syrup und giebt mit Platinchlorid hellgelbe Schüppchen des *Platindoppelsalzes*, $(C_9H_{17}NH_3)_2PtCl_6$. Nitrat und Sulfat sind ebenfalls syrupartig; dagegen konnten Oxalat und Pikrat krystallisirt erhalten werden. — Das *tertiäre Nitrononaphten* ist ebenfalls eine beinahe farblose Flüssigkeit; es siedet unter 40 mm Druck bei 128 bis 130° und unter 752 mm Druck mit merklicher Zersetzung bei 220 bis 226° und hat das spec. Gew. $d_0^0 = 0,9919$, $d_0^{20} = 0,9766$. In concentrirter Kalilauge ist es unlöslich. Durch Zinn und Salzsäure oder Zink und Essigsäure wird es zu einem *Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, reducirt, das unter 751 mm Druck bei 173 bis 175° siedet und die spec. Gew. $d_0^0 = 0,8485$ und $d_0^{20} = 0,8329$ hat. Das Amin löst sich wenig in Wasser und löst selbst Wasser auf. Wenn es in Petroleumätherlösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, so krystallisirt das *Hydrochlorid* aus. Das *Platinchloriddoppelsalz* bildet hellorange gefärbte, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das oxalsaure Salz kann aus alkoholischer, das pikrinsaure aus heifser wässeriger Lösung krystallisirt erhalten werden. — Das *Keton*, $C_9H_{16}O$, wurde früher [1]) schon beschrieben. Nachzutragen ist nur dafs es auch mit Phenylhydrazin reagirt, und dafs sein flüssiges *Oxim*, $C_9H_{16}NOH$, bei 220 bis 225° unter theilweiser Zersetzung siedet und die spec. Gew. $d_0^0 = 0,9487$, $d_0^{20} = 0,9350$ besitzt. Unter der Voraussetzung, dafs das Nononaphten mit Hexahydropseudocumol identisch ist, hält der Verfasser die folgenden Constitutionsformeln für die wahrscheinlichsten:



secundäre Nitroverbindung



tertiäre Nitroverbindung.

Die Nitrirung des *normalen Hexans* wurde schon früher [2]) beschrieben. Das entstehende secundäre Nitrohexan giebt in alkalischer Lösung mit Brom *Bromnitrohexan*, $C_6H_{12}BrNO_2$, eine schwere Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen angreifen; sie hat die spec. Gew. $d_0^0 = 1,3804$, $d_0^{20} = 1,3616$, wird bei — 10° nicht fest, läfst sich mit Wasserdampf destilliren und löst sich nicht in Kalilauge. — *Normales Heptan* vom Siedepunkte 97 bis 98° und dem spec. Gew. $d_0^0 = 0,6973$ giebt beim Erwärmen mit

[1]) JB. f. 1891, S. 824. — [2]) JB. f. 1892, S. 1081.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075 auf 125 bis 130° *secundäres Nitroheptan*[1]) oder *Methylamylnitromethan*, C_5H_{11}–$CHNO_2$–CH_3. Dieses ist eine angenehm riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, die bei 194 bis 196° siedet, die spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}9466$, $d_0^{20} = 0{,}9306$ besitzt, sich nicht in Wasser und starker Salzsäure, leicht in concentrirter Kalilauge löst und mit organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Es giebt die Pseudonitrolreaction und in alkalischer Lösung mit Brom das *Bromnitroheptan*, C_5H_{11}–$CBrNO_2$ –CH_3, eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen reizen, die mit Wasserdampf destillirbar ist und die spec. Gew. $d_0^0 = 1{,}3363$, $d_0^{20} = 1{,}3154$ besitzt. Bei der Reduction des Nitroheptans mit Zinn und Salzsäure entstehen *Methylamylketon*[2]), C_5H_{11}–CO–CH_3, und *Heptylamin*, C_5H_{11}–$CH(NH_2)$–CH_3. Das Keton ist eine farblose, angenehm pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 148,5 bis 149° und den spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}8302$, $d_0^{20} = 0{,}8163$. Das *Heptylamin*[3]) siedet unter 761 mm Druck bei 141,5° und hat die spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}7815$, $d_0^{20} = 0{,}7655$. Das Hydrochlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in Aether, woraus es in asbestähnlichen, bei 115 bis 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Platinchloriddoppelsalz* krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen und löst sich wenig in kaltem Wasser. — Beim Erwärmen von *Normaloctan* mit Salpetersäure von 1,075 spec. Gew. entsteht *secundäres Nitrooctan (Methylhexylnitromethan)*, C_6H_{13}–$CHNO_2$–CH_3. Es siedet unter 40 mm Druck bei 123 bis 124°, unter Atmosphärendruck mit theilweiser Zersetzung bei 210 bis 212°; es riecht dem Nelkenöl ähnlich und hat die spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}93645$, $d_0^{20} = 0{,}92011$. Das *Bromnitrooctan*, C_6H_{13} –$CBr(NO_2)$–CH_3, hat das spec. Gew. $d_0^{24} = 1{,}2608$. Das Nitrooctan giebt bei der Reduction neben *Methylhexylketon*, C_6H_{13} –CO–CH_3, vom Siedepunkt 170 bis 176° ein *Octylamin*, C_6H_{13} –$CH(NH_2)$–CH_3. Letzteres siedet bei 163 bis 164° unter 754 mm Druck und hat die spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}7887$, $d_0^{20} = 0{,}7745$. Das Hydrochlorid krystallisirt schwierig aus Wasser; das *Chlorplatinat* bildet gelbe Schuppen. — Beim Erwärmen von *Diisopropyl* mit der verdünnten Salpetersäure wird eine sehr geringe Menge kleiner Krystalle vom Schmelzp. 206 bis 208° erhalten. Das Hauptproduct ist *Dimethylisopropylnitromethan*, $(CH_3)_2$=CH–C(NO_2)=$(CH_3)_2$.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1880, S. 436. — [2]) JB. f. 1871, S. 369; Béhal, Ann. chim. phys. [6] 15, 270; Ber. 25, Ref. 504. — [3]) Vgl. JB. f. 1863, S. 528, 533.

Dieses Nitrohexan[1]) ist eine ölige, nach Campher riechende Flüssigkeit, welche bei 0° zu Krystallnadeln erstarrt, die bei 5 bis 7° schmelzen. Es siedet bei 170 bis 174° und hat die spec. Gew. $d_0^7 = 0,9710$, $d_0^{20} = 0,9614$. In Kalilauge ist es unlöslich. *O. H.*

Berthelot et Matignon. Sur le nitrométhane et ses homologues[2]). — Die Verbrennungswärme des Nitromethans beträgt pro Gramm 2801 und 2782 laut Experiment, im Mittel 2791 cal., pro Molekül in Grammen 169,8 Cal. bei constantem Druck. Die specifische Wärme beträgt 0,471, die molekulare zwischen 23 und 80° 28,75, die molekulare Verdampfungswärme 6,98. Die molekulare Bildungswärme ist 21,8 Cal., die Wärme der Bildung aus Methan und Salpetersäure hat den Betrag 36,7 Cal. bei resultirendem flüssigen Nitromethan, aber 29,7 Cal. bei resultirendem gasförmigen. *v. Lb.*

Paul Duden. Ueber das Dinitromethan[3]). — Diese Verbindung ist bis jetzt in freiem Zustande[4]) kaum bekannt, sondern nur in einigen Salzen[5]). Zur Darstellung des *Kaliumsalzes* reducirt der Verfasser Dibromdinitromethan mit stark alkalischer Arsenigsäurelösung, wobei er 70 bis 80 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält. Das Dibromdinitromethan wird durch Destillation von symmetrischem *Tribromanilin* mit concentrirter Salpetersäure[6]) bereitet und durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf gereinigt. 2 Thle. Dibromdinitromethan werden in kleinen Portionen zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Thln. arseniger Säure und 6 Thln. Aetzkali in 6 bis 8 Thln. Wasser zugefügt. Das Oel löst sich unter starker Erwärmung; am Boden des Gefäfses setzt sich alsbald das gelbe Kaliumsalz des Monobromdinitromethans ab, dem unmittelbar das viel heller gefärbte Kaliumdinitromethan folgt. Man läfst die Mischung unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt schliefslich kurz am Rückflufskühler. Dabei gehen die ausgeschiedenen Kaliumsalze in Lösung; der stechende Geruch des Dibromdinitromethans verschwindet, während gleichzeitig Ammoniak entweicht. Nach dem Abkühlen fällt das *Kaliumdinitromethan*, $CHK(NO_2)_2$, aus und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser rein erhalten. Das Salz krystallisirt in hellgelben, derben monoklinen Prismen; es

[1]) Ueber ein gleichfalls tertiäres isomeres Nitrohexan vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 30, 565—572. — [3]) Ber. 26, 3003—3011. — [4]) Chancel, JB. f. 1878, S. 692. — [5]) Villiers, JB. f. 1883, S. 603; f. 1884, S. 582; f. 1885, S. 770. Das Kaliumsalz heifst daselbst *Tetranitroäthankalium*. — [6]) Losanitsch, JB. f. 1882, S. 521.

löst sich in 43 Thln. Wasser von 15°, oder in 1,9 Thln. von 100°. Die Lösung reagirt neutral. Das *reine* Salz läſst sich an der Luft monatelang ohne Veränderung aufbewahren; im geschlossenen Gefäſs beginnt nach einiger Zeit eine oberflächliche Zersetzung. Beim Erhitzen auf ungefähr 205° verpufft es lebhaft und zersetzt sich dabei annähernd nach der Gleichung $2KCH(NO_2)_2 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2 + 2NO + N_2$. Zur Darstellung des freien *Dinitromethans* suspendirt man das Kaliumsalz in wenig Eiswasser, fügt Aether hinzu, dann kalte, verdünnte Schwefelsäure tropfenweise und unter Umschütteln, bis die Lösung farblos geworden ist. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterläſst beim Abdunsten in der Kälte das Dinitromethan als schwach gelblich gefärbtes, eigenthümlich säuerlich riechendes Oel, welches bei — 15° noch nicht fest wird. Bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Verbindung nach wenigen Minuten unter lebhafter Gasentwickelung; dagegen ist die ätherische oder Benzollösung beliebig lange haltbar; beim Kochen der letzteren verflüchtigt sich das Dinitromethan unzersetzt mit den Benzoldämpfen. Das Dinitromethan verwandelt sich beim Uebergieſsen mit Bromwasser in Dibromdinitromethan zurück. Es ist eine Säure, welche Kohlensäure, schweflige und salpetrige Säure aus ihren Salzen austreibt. Wenn man die ätherische Lösung mit Metallhydroxyden oder Carbonaten schüttelt, so erhält man die Dinitromethansalze. Das *Ammoniumsalz*, $NH_4 . CH(NO_2)_2$, krystallisirt aus Alkoholäther in feinen hellgelben Nadeln, die frisch dargestellt bei 105° verpuffen, beim Aufbewahren sich nach wenigen Stunden zersetzen. Das *Phenylhydrazinsalz*, $C_6H_5 . N_2H_4 . CH(NO_2)_2$, fällt aus der ätherischen Lösung des Dinitromethans beim Zusatz von Phenylhydrazin in intensiv gelben Nädelchen aus, die bei 101° unter Gasentwickelung schmelzen. Das *Barymsalz*, $Ba(CHN_2O_4)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in hellgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen, beim Erhitzen zuerst Wasser abgeben und später heftig detoniren. Das *Kupfersalz* ist in Wasser mit hellgrüner Farbe löslich und sehr zersetzlich. Das *Silbersalz*, $AgCH(NO_2)_2$, durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung gewonnen, krystallisirt aus heiſsem Wasser in glänzenden, gelbgrünen, äuſserst lichtempfindlichen Blättchen. Im Capillarrohre zersetzt es sich bei 135°. Gröſsere Mengen explodiren beim Erhitzen sehr lebhaft; auch mit starker Salzsäure verpufft es unter Feuererscheinung. Durch Eintragen des frisch gefällten Silbersalzes in überschüssiges Methyljodid, Abfiltriren vom Jodsilber, Abdestilliren des Jodmethyls, Aufnehmen des Rückstandes

in wenig Alkohol und Zusatz von Kalilauge fällt *Kaliumdinitroäthan*[1]), $CH_3-CK(NO_2)_2$, aus. Mit Aethyljodid bekommt man *Kaliumdinitropropan*[1]), $C_2H_5-CK(NO_2)_2$. Doch verlaufen diese Synthesen nicht glatt. Wenn die eiskalte, angesäuerte und mit Aether überschichtete Lösung des Kaliumdinitromethans allmählich mit der berechneten Menge Nitrit versetzt wird, so geht das Dinitromethan vollständig in eine ätherlösliche Säure über, die von Alkali mit intensiv blutrother Farbe aufgenommen wird. Versuche zur Isolirung der erwarteten *Nitrolsäure*, $HON=C=(NO_2)_2$, scheiterten an der grofsen Zersetzlichkeit des Reactionsproductes. Bei der Reduction von Kaliumdinitromethan mit Natriumamalgam und Wasser wird *Methylazaurolsäure*[2]), $ON-CH_2-N=N-CH_2-NO$, mit schlechter Ausbeute gewonnen. Es sind feine, gelbe Nädelchen, die, ohne zu schmelzen, bei etwa 98° verpuffen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Aether, gar nicht in Benzol. Alkalien und Barytwasser lösen sie mit orangerother Farbe; mit Phenylhydrazin liefert die Azaurolsäure ein in Nädelchen krystallisirendes, ätherlösliches Derivat. Wenn Kaliumdinitromethan und Diazobenzolsalz in Eisessiglösung zusammengegeben werden, so krystallisiren orangerothe Nadeln aus; durch Fällung mit Wasser wird die Ausscheidung vervollständigt. Die Verbindung ist *Dinitromethan-Bisazobenzol*, $(C_6H_5N_2)_2=C=(NO_2)_2$. Die gelben Krystalle schmelzen bei 75° unter Gasentwickelung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zum Theil wieder erstarrt. Sie lösen sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, auch in warmem Wasser; durch Alkalien wird die Verbindung in der Wärme zersetzt. *O. H.*

P. N. Franchimont und H. van Erp. Ueber die Dinitroalkylsäuren von Frankland[3]). — Beilstein hat in seinem Handbuch[4]) für die *Dinitromethylsäure* u. a. die Formel $CH_3.NH.NO_2$ aufgestellt, nach welcher sie identisch erscheint mit dem Methylnitroamin von Franchimont[5]). Die Verfasser zeigen, dafs diese Identität nicht stattfindet. Das Zinksalz oder Kupfersalz des Methylnitramins giebt, mit schwacher Schwefelsäure versetzt, keine Gasentwickelung, Färbung oder Geruch, und Aether zieht aus der Mischung unverändertes Methylnitramin aus. Das Zink- oder Kupfersalz der Dinitromethylsäure Frankland's giebt dagegen bei gleicher Behandlung schwache Gasentwickelung, stechenden

---

[1]) Ter Meer, JB. f. 1875, S. 259 u. 260. — [2]) JB. f. 1882, S. 576. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 330—333. — [4]) 3. Aufl., I, S. 1522; analog für Dinitroäthylsäure. — [5]) Franchimont u. Klobbie, JB. f. 1888, S. 1686 ff.

Geruch und leichte Gelbfärbung; der ätherische Auszug hinterläfst nach vorsichtigem Concentriren stark lichtbrechende Krystalle, welche von denen des Methylnitramins ganz verschieden sind, ungefähr 20° höher als diese schmelzen und in Gegenwart von Schwefelsäure unbeständig zu sein scheinen. Die Säure soll näher untersucht werden. *S.*

William A. Tilden und J. J. Sudborough. **Wirkung von Nitrosylchlorid und von Stickstoffperoxyd auf einige Olefine**[1]. — Obwohl die Nitrosochloride der Terpene gegenwärtig gut bekannte Verbindungen sind, ist ihre Constitution doch noch nicht aufgeklärt. Um diesem Ziele näher zu kommen, untersuchten die Verfasser die Wirkung von Nitrosylchlorid auf einfachere Kohlenwasserstoffe. Wenn *Aethylen* durch flüssiges, in einer Kältemischung stehendes Nitrosylchlorid geleitet wird, so entweicht letzteres mit dem Gase, ohne dafs Vereinigung stattfände. Leitet man dagegen das Gemenge der beiden Verbindungen in Gaszustand durch einen von Eis und Salz umgebenen Schlangenkühler, so enthält die condensirte Flüssigkeit neben unverändertem Nitrosylchlorid zwar eine nicht unbedeutende Menge von *Aethylenchlorid*, $C_2H_4Cl_2$, aber kein Nitrosochlorid. — Das *Propylen* gab bei gleicher Behandlung eine kleine Menge grünlichen Oeles, der Analyse zufolge eine Mischung von etwa 20 Proc. Propylenchlorid und 80 Proc. *Propylennitrosochlorid*, C_8H_6NOCl. Nach sechswöchentlichem Stehen an der Luft schied das Oel prismatische Krystalle aus, welche bei 154 bis 155° unter Gasentwickelung schmolzen, Chlor enthielten und mit kochender Salzsäure Hydroxylamin erzeugten, daher wohl aus Propylennitrosochlorid bestanden. Von flüssigem, in einer Kältemischung stehendem *Stickstoffperoxyd* wird langsam eingeleitetes trockenes Propylen absorbirt. Die erhaltene ölige Flüssigkeit blieb einige Tage über Kalk stehen und schied dann in der Kälte dünne prismatische Krystalle aus, die bei 101,5° anscheinend unzersetzt schmolzen und nach ihrem Stickstoffgehalt die Zusammensetzung $C_3H_6N_2O_4$ hatten. — *Isobutylen* (aus Isobutylalkohol mit Phosphorpentoxyd dargestellt, also ein Gemenge von Isobutylen und Pseudobutylen) verbindet sich langsam mit Nitrosylchlorid zu einem grünlichen Oel, einer Mischung von etwa 20 Proc. Butylenchlorid und 80 Proc. Nitrosochlorid, woraus letzteres noch nicht isolirt werden konnte. — Käufliches *Amylen* absorbirt bei — 10° das Nitrosylchlorid und liefert eine blaue Flüssigkeit, welche eine reichliche Menge Kry-

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 479—484.

stalle[1]) ausscheidet. Diese können aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt werden; aus letzterem Lösungsmittel erhält man breite Tafeln vom Schmelzp. 152°. *Trimethyläthylen* (Siedep. 38 bis 43°) absorbirt das Nitrosylchlorid bereitwillig und scheidet Krystalle aus, welche sich durch Chloroform in zwei Verbindungen trennen lassen, eine löslichere vom Schmelzp. 73° und eine weniger lösliche vom Schmelzp. 152°, letztere auch aus käuflichem Amylen zu erhalten. Ueber die Art ihrer Isomerie ist noch nichts ermittelt. Der Schmelzp. des zuerst von Guthrie[2]) erhaltenen Amylennitrosates (aus Trimethyläthylen und Stickstoffperoxyd bereitet) wurde bei 96,5° gefunden. — *Phenyläthylen (Styrol)*, mit seinem gleichen Volum Chloroform vermischt, ward unter — 10° mit Nitrosylchlorid gesättigt, dann mit Alkohol versetzt. Es schieden sich kleine, weifse Nadeln des *Phenyläthylennitrosochlorids*, C_8H_8NOCl, aus; sie schmelzen bei 97° und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Zurücklassung eines schwarzen, nach Bittermandelöl riechenden Theers. — Sonach scheint die Neigung der Olefine, sich mit Nitrosylchlorid zu verbinden, von dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs abzuhängen und von der Gegenwart von Kohlenwasserstoffradicalen in unmittelbarer Nachbarschaft des Kohlenstoffatoms, woran sich das Nitrosyl bindet. Aethylen nimmt nur das Chlor auf; vom Propylen zum Trimethyläthylen (und Phenyläthylen) wächst die Neigung zur Bildung von Nitrosochloriden. *O. H.*

Alkohole.

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber Methyl- und Aethylalkohol[3]). — Die Abhandlung bildet eine Ergänzung zu den im Vorjahre veröffentlichten ausführlichen Untersuchungen des Verfassers über die beiden Alkohole als Lösungsmittel[4]) und hebt diejenigen Unterschiede zwischen denselben hervor, welche für die Laboratoriumspraxis von Wichtigkeit sind. Bei 0° enthält eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Methylalkohol 29,3 Proc., in Aethylalkohol nur 19,7 Proc.; es wird daher vielfach vortheilhafter sein, methylalkoholisches statt äthylalkoholischen Ammoniaks zu verwenden. Auch bei den Salzen Cyankalium, Jodkalium, Quecksilbercyanid, Hydroxylammoniumchlorid ist die Holzgeistlösung

---

[1]) Vgl. Tönnies, JB. f. 1879, S. 319. — [2]) JB. f. 1860, S. 449; f. 1887, S. 764; f. 1888, S. 961; f. 1891, S. 812. — [3]) Ber. 26, 268—274. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 11, 112—156; Zeitschr. physik. Chem. 10, 782—789.

wegen ihrer weit gröfseren Concentration vorzuziehen. Die Löslichkeit von Natrium in Methylalkohol ist erheblich gröfser als die in Weingeist; auch bräunt sich die erstere Lösung nicht an der Luft, weil sie sich weniger leicht oxydirt. Wenn man in aromatische Nitroverbindungen unter Vermeidung einer Reduction Oxyalkyl durch Substitution (z. B. für Halogen) einführen will, nimmt man *methylalkoholisches Natron*; soll aber die Nitrogruppe reducirt werden, so ist *äthylalkoholisches Kali* vorzuziehen. Nicht nur Platinschwamm, sondern auch Kaliumpermanganat oxydiren den Weingeist schneller als den Holzgeist. Die bereits vorliegenden Beobachtungen, dafs Chlor auf Methylalkohol viel langsamer als auf Aethylalkohol einwirkt [1]), werden durch neue Versuche bestätigt. Eine Lösung von Brom in Methylalkohol hält sich bei gewöhnlicher Temperatur monatelang ohne erhebliche Veränderung. Jod löst sich in beiden Alkoholen ziemlich gleich viel; es wirkt auf Aethylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht mefsbar ein. Der Titer holzgeistiger Jodlösung bleibt unverändert. Die Hygroskopicität des Methylalkohols ist etwas gröfser als die des Aethylalkohols. Als Lösungsmittel nähert sich der Methylalkohol bald seinem niederen Homologen, dem Wasser, bald dem Aethylalkohol; aber nicht immer nimmt er eine Zwischenstellung ein. *O. H.*

Edward R. Squibb. Absoluter Alkohol [2]). — Der Verfasser hat im Jahre 1874 gefunden [3]), dafs völlig wasserfreier Alkohol das spec. Gew. $d_{15,6}^{15,6} = 0,79350$ besitzt, während die Grundlage der üblichen Tabellen ein Alkohol von $d_{15,6}^{15,6} = 0,79380$ ist. Da Versuche des Verfassers ergaben, dafs eine Beimischung von 0,1 Proc. Wasser die Dichte des Alkohols um 0,000338 erhöht, so würde folgen, dafs der von Mendelejew [4]) und Anderen als Ausgangsmaterial gewählte Alkohol nicht wasserfrei gewesen sei, sondern etwa *ein pro Mille* Wasser enthalten haben müsse. Indessen ist eine Reduction der Wägungen auf den leeren Raum nicht vorgenommen worden, woraus sich die Differenz der specifischen Gewichte erklären dürfte. *O. H.*

Th. Poleck. Notiz, betreffend das Vorkommen des Aethylalkohols im deutschen und türkischen Rosenöl [5]). — Da Eckart [6]) sowohl im deutschen als im türkischen *Rosenöl* Aethylalkohol nachgewiesen hat und beide Oele von Schimmel & Co. unter

---

[1]) Dumas u. Péligot, Ann. chim. phys. [2] 58, 13 (1835); vgl. ferner JB. f. 1859, S. 351; f. 1881, S. 502. — [2]) Chem. Centr. **64**, II, 471. — [3]) JB. f. 1874, S. 328. — [4]) JB. f. 1869, S. 42. — [5]) Ber. **26**, 38—39. — [6]) Ber. **24**, 4205.

Garantie der Reinheit bezogen waren, mufste der Aethylalkohol als normaler Bestandtheil des normalen Rosenöls angesehen werden. Nun wurde bereits aus den in Grofs-Miltitz bei Leipzig in grofsem Mafsstabe gepflanzten Rosen an Ort und Stelle Rosenöl destillirt; dieses war frei von Aethylalkohol, während das Oel, zu dessen Bereitung die Rosen einen Transport durchzumachen hatten, offenbar in Folge eines Gährungsprocesses Aethylalkohol enthielt. *Ld.*

J. Mathëus. Ueber die Gewinnung von Spiritus aus Torf [1]). — Die Gewinnung von Spiritus aus Torf hat nach den bisherigen Arbeiten zu der Ansicht geführt, dafs Torf auch in finanzieller Hinsicht ein sehr geeignetes Material zur Spiritusherstellung ist. Bis jetzt ist man zu folgender Arbeitsweise gelangt: Lufttrockener Torf (2326 g) und 2,5 proc. Schwefelsäure (12 Liter) werden in Bleiautoclaven vier Stunden bei 115 bis 120° gekocht, die Brühe dann ausgeblasen, filtrirt, neutralisirt und bei 25° zwei Tage lang vergohren. Dann wird der Alkohol abdestillirt. 100 kg Torf liefern so 6,25 Liter absoluten Alkohol, eine Ausbeute, die sich sicher noch erhöhen läfst. *Ldt.*

A. M. Villon. Épuration des alcools par le bioxyde de sodium [2]). — Das Natriumsuperoxyd ist ein sehr gutes Reinigungsmittel des Rohalkohols, da es zugleich als Oxydationsmittel und als Alkali wirkt. Man setzt 100 bis 500 g zum Hektoliter. Die Reinigung soll gründlicher und die Ausbeute besser sein als bei anderen Reinigungsmethoden. *Ldt.*

J. Carter Bell. On the purification of commercial alcohol [3]). — Hauptsächlich ist käuflicher Alkohol verunreinigt durch Aldehyd und Aceton. Diese beiden Verunreinigungen sind es auch, die nach Zusatz eines Alkalis zu Alkohol schnell eine dunkelbraune Färbung herbeiführen, welche namentlich lästig wird, wenn man sich nach Koettstorfer's Verfahren einer alkoholischen Kalilösung zur Analyse von Fetten und Oelen bedient. Ein Alkohol, der von den die Dunkelfärbung hervorrufenden Substanzen frei ist und aufserdem allen Anforderungen für analytische Zwecke genügt, wird erhalten, wenn man Alkohol mit Aetzkali und einem Ueberschufs eines verseifbaren Fettes behandelt. — Man löst in 500 ccm 85 bis 90 proc. Alkohol 25 g Aetzkali, giebt 250 g geschmolzenes Schweinefett oder verseifbares Oel hinzu, kocht 10 Minuten am Rückflufskühler unter wiederholtem Umschütteln und destillirt den Alkohol ab. Der so gewonnene Alkohol giebt,

---

[1]) Dingl. pol. J. 287, 91—92. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 639–640. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 236.

selbst wenn derselbe mehrere Tage der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird, auf Zusatz von Aetzkali nur eine schwach gelbe Färbung. Wird bei der Destillation ein zu geringer Ueberschufs an Fett verwendet, so tritt leicht Schäumen ein. *Mt.*

K. Weitenkampf in Berlin. Verfahren und Apparat zur Abscheidung von in Alkohol, Aether und Chloroform gelösten festen oder flüssigen Stoffen ohne Verdampfung der Lösungsmittel. D. R.-P. Nr. 69884 vom 11. Dez. 1892 [1]). — Viele Stoffe lassen sich aus solchen Lösungen durch Abkühlen und Einleiten von Kohlensäure abscheiden (Fuselöl aus Rohspiritus, der wirksame Antheil des Rhabarbers aus seiner alkoholischen Lösung u. s. w.). Die auf diese Art behandelte Lösung wird dann durch eine oder mehrere gut gekühlte Filter getrieben, um die Abscheidung der ausgeschiedenen Körper zu vervollständigen. Zur Kühlung und zum Transport der Flüssigkeit wird flüssige Kohlensäure verwendet. *Sd.*

A. M. Villon. Künstliches Altern von Alkoholen [2]). — Nach 25 Jahren gehen 500 Liter eines 70 Volumprocent haltenden Alkohols auf 350 Liter 50 volumprocentigen Alkohol zurück. Schon in 5 bis 10 Jahren tritt ein Verlust an Alkohol von 10 bis 12 Proc. auf. Deshalb hat man in neuerer Zeit versucht, mit Hülfe von Ozon ein künstliches Altern von Spirituosen zu erreichen. Ozon ist aber in grofsen Mengen sehr schwierig herzustellen und wirkt auch zu stark oxydirend. Verfasser gebraucht gewöhnlichen Sauerstoff, den er in der Wärme und unter Druck einwirken läfst. Er giebt an, dafs durch Sauerstoff nur die herbschmeckenden Antheile zersetzt und verharzt werden, während die aromatischen Bestandtheile erhalten bleiben. Zweckmäfsig läfst man den Sauerstoff auf ca. 70 proc. Alkohol einwirken und verdünnt zum Verkauf. Es gehen nur ca. 1,5 Proc. Alkohol verloren, so dafs das Verfahren ca. 7 mal billiger ist als das natürliche Altern der Alkohole. *Mt.*

Michael Altschul und Victor Meyer. Zur Kenntnifs der Chlorirung des Aethylalkohols [3]). — Die Verfasser untersuchten ein Nebenproduct der *Chloralfabrikation.* Wenn das Rohchloral zu seiner Reinigung über Kreide destillirt wird, so bleibt in letzterer, bezw. dem entstehenden Chlorcalciumschlamm ein Oel zurück, das man mit Wasserdampf übertreibt. Aus 1000 kg rohen Chlorals erhält man 2 bis 3 kg dieses Oeles, das zwischen 60 und 168° siedet. Die Rectification ergab, dafs das Oel ungefähr zu

---

[1]) Ber. 26, Ref. 900. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 954—955; Rev. intern. falsific. 7, 25—28. — [3]) Ber. 26, 2756—2759, 3100.

einem Drittel aus *Chloroform* besteht. Dieses kann im Rohchloral noch nicht vorhanden gewesen sein, weil es dann nicht im Chlorcalciumschlamm zurückgeblieben wäre, sondern ist erst bei der Dampfdestillation vermuthlich aus *Trichloressigsäure* entstanden, welche beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Chloroform zerlegt wird. Die höheren Fractionen enthalten hauptsächlich *Dichloressigsäureäthylester*, aufserdem kleine Mengen von *Trichloräthylalkohol* und wahrscheinlich auch *Dichloräthylalkohol*. Der Trichloräthylalkohol wurde zu seiner Isolirung mit Metanitrobenzoylchlorid und Natronlauge in den *Metanitrobenzoësäuretrichloräthylester*, $C_6H_4(NO_2)-CO_2-CH_2-CCl_3$, übergeführt und dieser mit einem aus synthetischem Trichloralkohol [1]) dargestellten Präparat verglichen. Der Ester krystallisirt in durchsichtigen Blättern vom Schmelzpunkt 75°. — Die geringe Mittelfraction des Oeles vom Siedepunkt 90 bis 140° wurde noch nicht untersucht. *O. H.*

Louis Tissier. Ueber den normalen primären Amylalkohol [2]). — Das aus Gährungsamylalkohol mit Chlorzink bereitete Amylen enthält, wie Wischnegradsky [3]) vor längerer Zeit nachwies, aufser Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette auch ein normales Amylen, nach seiner Ansicht *Propyläthylen*, nach derjenigen Eltekow's [4]) symmetrisches *Methyläthyläthylen*, $C_2H_5-CH=CH-CH_3$. Wischnegradsky vermuthete daher die Anwesenheit von normalem, primärem Amylalkohol im Fuselöl. Zur endlichen Erledigung dieser Frage unterwarf Verfasser 16 hl Fuselöl einer sorgfältigen Untersuchung durch fractionirte Destillation, Ueberführung in Acetate u. s. w., konnte aber keinen normalen Amylalkohol darin finden; es waren nur Isoamylalkohol und Methyläthylcarbincarbinol vorhanden. Um Eltekow's Vermuthung, dafs das normale Amylen durch Umlagerung aus activem Amylalkohol entstanden sei, zu prüfen, wurden 150 g des letzteren [nach Le Bel [5]) dargestellt] mit geschmolzenem Chlorzink behandelt. Aus dem erhaltenen Kohlenwasserstoffgemenge wurden die tertiären Amylene mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Der ungelöste Rest lieferte mit Jodwasserstoffsäure ein Amyljodür, dieses ein Acetat und einen Alkohol, deren Siedepunkte sämmtlich mit denjenigen der entsprechenden Methylpropylcarbinverbindungen übereinstimmen. Das normale Amylen entsteht also

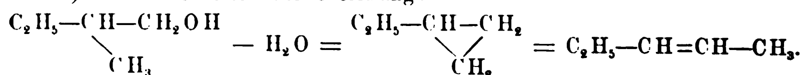
---

[1]) JB. f. 1881, S. 582. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 100—101; ausführlicher Ann. chim. phys. [6] 29, 323—327. — [3]) JB. f. 1877, S. 363. — [4]) JB. f. 1877, S. 365; Ber. 10, 1905. — [5]) JB. f. 1873, S. 334.

aus dem activen Alkohol; die Uebereinstimmung des Siedepunktes seines Bromids (178°) mit demjenigen des Methyläthyläthylenbromids spricht für Eltekow's Ansicht, dafs es *symmetrisches Methyläthyläthylen*[1]) sei. Aus dem angewandten activen Amylalkohol wurden 15 g Methylpropylcarbinol erhalten. *O. H.*

L. Tissier. Ueber den vierten primären Amylalkohol[2]). — Sehr ausführliche Publication der Untersuchungen des Verfassers über Amylalkohole, worüber theils schon früher[3]), theils in vorstehendem Referat berichtet wurde. Die Abhandlung enthält folgende neue Angaben: Der *Tertiärbutylcarbinol (Dimethyl.2.2.propanol.1)*, $CH_2OH-C\equiv(CH_3)_3$, wurde nunmehr auch aus dem *Tetramethylmethan*[4]), $C(CH_3)_4$, dargestellt. Dieses wurde durch Behandlung mit Chlor im zerstreuten Tageslicht in Amylchlorür, dann mit essigsaurem Silber in Amylacetat und mit Kalilauge in den Alkohol übergeführt. Der Tertiärbutylcarbinol ist ein fester, anscheinend regulär krystallisirender, weifser Körper von starkem, an den des Gährungsamylalkohols erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Seine Dämpfe reizen zum Husten. Er schmilzt bei 52 bis 53° und siedet bei 113 bis 114°. Er löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und äufserst leicht in Aether. Er ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig; Dampftensionscurve siehe im Original. — Der *Trimethyläthylaldehyd (Dimethyl.2.2.propanal.1)*, $(CH_3)_3\equiv C-CHO$, wurde einerseits als Nebenproduct bei der Darstellung des Alkohols durch Reduction des Trimethylacetylchlorids erhalten, andererseits auch durch trockene Destillation einer Mischung von trimethylessigsaurem und ameisensaurem Baryum bereitet. Er ist eine farblose, stark riechende und sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei 17° das spec. Gew. 0,7927 hat und bei 74° siedet; er schmilzt bei + 3°. Wenn der Aldehyd in feuchtem Zustande mit Natrium behandelt wird, so entsteht *Ditertiärbutyläthylenglycol (Tetramethyl.2.2.5.5.hexandiol.3.4.)*, $(CH_3)_3\equiv C-CHOH-CHOH-C(CH_3)_3$. Der Glycol wird auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Alkohols aus Trimethylacetylchlorid erhalten. Er krystallisirt in Tafeln, riecht dem Pinakon ähnlich, schmilzt bei 83 bis 84° und siedet bei 185 bis 187°. In Wasser löst er sich

[1]) Entstanden nach der Gleichung:



$$C_2H_5-CH(CH_3)-CH_2OH - H_2O = C_2H_5-CH\overset{}{<}\!\!\!\!\!\!\;\;(CH_2) = C_2H_5-CH=CH-CH_3.$$

— [2]) Ann. chim. phys. [6] 29, 321—389. — [3]) JB. f. 1891, S. 1342. — [4]) JB. f. 1870, S. 491.

wenig, leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem Alkohol, Aether, Benzol. — *Tertiärbutylcarbinchlorid*, $(CH_3)_3-C-CH_2Cl$, aus dem Kohlenwasserstoff mit Chlor, aus dem Alkohol mit Chlorwasserstoff, sowie mit Phosphorpentachlorid bereitet, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8792 bei 0°. Es zeigt die V. Meyer'sche Nitrolsäurereaction der primären Alkylchloride, zersetzt sich aber bei der Destillation theilweise in Chlorwasserstoff und Trimethyläthylen, $(CH_3)_2=C=CH-CH_3$. Bei der Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid giebt es ein Amylbenzol vom Siedepunkt 185 bis 190°, also wahrscheinlich *Dimethyläthylphenylmethan*. — Das *Bromid*, $(CH_3)_3-C-CH_2Br$, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2253 bei 0° und den Reactionen der primären Alkylbromide. Bei der Destillation dissociirt es sich zu Bromwasserstoff und Trimethyläthylen, die sich im Destillat zu tertiärem Amylbromid vereinigen. Mit alkoholischem Kali giebt das primäre Bromid Trimethyläthylen. — Das *Jodid*, $(CH_3)_3\equiv C-CH_2J$, durch zwölftägiges Erwärmen des Alkohols mit Jodwasserstoff auf 30° bereitet, giebt die Reactionen der primären Alkylverbindungen. Es destillirt unter Zersetzung bei 127 bis 129°; das Destillat besteht aus tertiärem Amyljodid. — Das *Acetat* riecht angenehm nach Birnen, siedet bei 126° und hat bei 0° das spec. Gew. 0,86453. — Das *Propionat* riecht nach Ananas, siedet bei 147 bis 148° und hat bei 0° das spec. Gew. 0,87327. — Das *Butyrat* ist eine farblose, nach Aepfeln riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 165 bis 166° und dem spec. Gew. $d^0 = 0,87193$. — Das *Isobutyrat* siedet bei 158 bis 159°; $d^0 = 0,86957$. — Der *Trimethylessigsäureester*, $(CH_3)_3\equiv C-CO_2-CH_2-C\equiv(CH_3)_3$, entsteht in grofser Menge bei der Darstellung des Alkohols aus Trimethylacetylchlorid mit Natriumamalgam. Er ist in den zwischen 150 und 180° destillirenden Antheilen enthalten und bildet in reinem Zustande eine weniger angenehm als die vorausgehenden Ester riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkte 162 bis 164° und dem spec. Gew. $d^0 = 0,86078$. — Das *Benzoat* riecht angenehm und siedet bei 139 bis 141°. — Das *amylschwefelsaure Baryum* ist leicht löslich und krystallisirbar. — Zur Darstellung der Trimethylessigsäure, des Ausgangsmaterials vorstehender Untersuchung, mufsten grofse Mengen Pinakon bereitet werden. Bei dieser Gelegenheit wurde das Nebenproduct letzterer Reaction, das *Pinakonöl* [1]), näher untersucht. Es bildet sich besonders reichlich,

---

[1]) Vergl. Städeler, JB. f. 1859, S. 346.

wenn bei der Darstellung des Pinakons[1]) nur wenig gekühlt wird. Bei 25° wurde aus 30 kg Aceton ungefähr 1 kg Pinakonöl erhalten; hieraus konnte man durch fractionirte Destillation etwa 750 g *Mesityloxyd* und eine gewisse Menge *Phoron*[2]) isoliren. Das Phoron gab ein krystallisirtes Oxim[3]) vom Schmelzpunkte 102° und dem Siedepunkte 155 bis 160° unter 4 mm Druck. — Zum Schlusse enthält die Abhandlung noch eingehende Vorschriften zur Darstellung von Trimethylessigsäure aus Pinakolin, zur Darstellung von Trimethylacetylchlorid, Trimethylacetamid und Trimethylacetonitril, worauf hier verwiesen wird. *O. H.*

W. A. C. Rogers. Die Bereitung von activem Amylalkohol und activer Valeriansäure aus Fuselöl[4]). — Verfasser versuchte zuerst die Trennung des activen von dem inactiven Alkohol mit Chlorwasserstoffgas nach Le Bel[5]) und unter Anwendung des Apparates von Just[6]). Da er hierbei wenig befriedigende Resultate erhielt, arbeitete er mit besserem Erfolg nach einer von Odling und Marsh angegebenen Modification des Verfahrens. Sie besteht darin, dafs das Fuselöl in zugeschmolzenen Röhren mit seinem doppelten Volum rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 etwa drei Stunden lang auf 100° erhitzt wird. Die Glasröhren waren 5′ lang, ungefähr 1″ weit, hielten 130 bis 150 ccm Fuselöl und waren zu drei Vierteln voll. Sie wurden in Eisenröhren, durch welche Dampf strömte, erhitzt und konnten fünf- oder sechsmal gebraucht werden. Nach dem Erhitzen hatten sich drei Schichten gebildet, wovon die oberste fast ganz aus Amylchlorid bestand, die mittlere eine Mischung ungefähr gleicher Mengen Chlorid und Alkohol, die unterste eine Lösung von Amylalkohol in Salzsäure war. Die oberste Schicht wurde destillirt, die mittlere mit überschüssiger Pottasche entsäuert und durch fractionirte Destillation der Alkohol von dem Chlorid getrennt; aus der unteren wurde durch Verdünnen mit Wasser und Abdestilliren der Alkohol zurückgewonnen. Dieser wurde noch viermal der gleichen Behandlung unterworfen; von der dritten Operation an kamen gleiche Mengen Alkohol und Säure zur Verwendung. 16,2 Liter Fuselöl gaben 250 ccm Alkohol, der im 20 cm langen Rohre — 8,5° drehte, also etwas weniger als die von Le Bel erreichte Zahl (— 9,26°). Die Eigenschaften des Alkohols wurden

---

[1]) Nach Friedel u. Silva, JB. f. 1873, S. 340. — [2]) Tissier nennt es *Isophoron*, weil es nicht fest wurde und erst bei 220 bis 230° destillirte. Vgl. dagegen Laycock, JB. f. 1890, S. 1337. — [3]) Vgl. Nägeli, JB. f. 1883, S. 629. — [4]) Chem. Soc. J. 63, 1130—1135. — [5]) JB. f. 1873, S. 334. — [6]) Ann. Chem. 220, 149.

im Uebrigen in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben von Pedler[1]) und Ley[2]) gefunden. Dasselbe gilt von der durch Oxydation daraus dargestellten *Valeriansäure*, die jedoch ein gröfseres Drehungsvermögen besafs, als bisher erreicht war, nämlich $[\alpha]_D = + 13,9^0$ bei 22^0. — Bei der Behandlung des Fuselöles mit Salzsäure waren zwischen 100 und 180^0 siedende Nebenproducte erhalten worden. Daraus liefs sich eine erhebliche Menge *Diamyläther*, $(C_5H_{11})_2O$, isoliren. *O. H.*

J. Wislicenus und W. Hentschel[3]) berichteten über den Pentamethenylalkohol und seine Derivate. Sie erhielten den *Pentamethenylalkohol*, $C_5H_9(OH)$, durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf das Ketopentamethan, indem dieses mit dem gleichen Volumen Aether vermischt, die Lösung in einem mit Rückflufskühler verbundenen Kolben auf ein gleiches Volumen Wasser gegossen und nach und nach Natrium in kleinen Stücken eingetragen wurde, bis von letzterem die dem angewandten Keton gleiche Gewichtsmenge zugesetzt war. Nach der schnell erfolgenden Lösung des Metalles mufs jedes Mal vor neuem Zusatz gut durchgeschüttelt werden, um den Aether wieder möglichst mit Wasser zu sättigen. Die von der Natronlauge getrennte, ätherische Schicht wird mit Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und das rückständige Oel fractionirt destillirt. Der so gewonnene *Pentamethenylalkohol* ist ein farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches, constant bei 139^0 siedendes Oel von eigenthümlichem, stark an Amylalkohol erinnerndem Geruch und hat das spec. Gew. 0,9395 bei $21,5^0$ gegen Wasser von $+ 4^0$. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird er heftig oxydirt und direct in Glutarsäure neben wenig Bernsteinsäure umgewandelt. Beim Sättigen, unter Abkühlen durch Eis, mit Jodwasserstoffgas wird der Alkohol in das *Pentamethenyljodür*, C_5H_9J, übergeführt, welches ein farbloses, am Licht sich leicht färbendes, unter sehr geringer Zersetzung in einer Kohlensäureatmosphäre zwischen 164 und 166^0 (corrigirt 166 und 167^0 bei 754 mm Druck) destillirendes Oel vom spec. Gew. 1,6945 bei 22^0 gegen Wasser von $+ 4^0$ darstellt. Das beim Sättigen des Alkohols mit gasförmigem Bromwasserstoff sich bildende *Pentamethenylbromür*, C_5H_9Br, ist eine bei 136 bis 138^0 siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,3720 gegen Wasser von $+ 4^0$. Das *Pentamethenylamin*, $C_5H_9(NH_2)$, wurde in der Weise erhalten, dafs in einem mit Rückflufskühler

---

[1]) JB. f. 1868, S. 521. — [2]) JB. f. 1873, S. 175, 336. — [3]) Ann. Chem. **275**, 322.

verbundenen Kolben das Oxim (22 g) in absolutem Alkohol (400 g) gelöst und nun schnell, so dafs die Flüssigkeit fast immer im Sieden blieb, Natrium (25 g, fast 5 Atome auf 1 Mol. Oxim) in Stücken zugegeben wurde. Darauf wurde unter guter Kühlung der Alkohol, dann, nach Zusatz von Wasser zum Rückstande, mit Wasserdampf abdestillirt, bis das Uebergehende nicht mehr alkalisch reagirte. Das Destillat wurde mit Salzsäure stark übersättigt, im Wasserbade zur Trockne eingedampft und das so erhaltene salzsaure Salz mit starker Kalilauge zersetzt. Das so gewonnene *Pentamethenylamin* stellt eine farblose, etwas dickliche, stark fischartig, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit dar, welche zwischen 106 und 108° siedet und an der Luft deutlich, bei Anwesenheit von viel Kohlensäure stark raucht. Sie zieht begierig Feuchtigkeit an und mischt sich mit Wasser unter sehr bemerkbarer Erwärmung in jedem Verhältnisse. Das *salzsaure Salz*, $C_5H_9(NH_2).HCl$, krystallisirt aus Alkohol in zarten Nadeln, aus Aether in schimmernden Blättchen und ist stark hygroskopisch. Das *Platindoppelsalz*, $(C_5H_{12}NCl)_2 . PtCl_4$, bildet rothgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle. Das *schwefelsaure Salz*, $[C_5H_9(NH_2)]_2 . H_2SO_4$, wurde in Gestalt seideglänzender, luftbeständiger, in Wasser sehr leicht, in Alkohol so gut wie gar nicht löslicher Blättchen erhalten. Durch nascirenden, aus Zink und Salzsäure entwickelten Wasserstoff wird das Pentamethenyljodür leicht zu *Pentamethen (Cyklopentan)*, C_5H_{10}, reducirt, welches bei $50^1/_4$ bis $50^3/_4$° siedet und sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäure vollständig wie ein Ethan verhält. Das specifische Gewicht des Pentamethens wurde zu 0,7506 bei 20,5° gegen Wasser von + 4° gefunden. Das Pentamethen addirt kein Brom, sondern wird von letzterem erst bei höherer Temperatur unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen. *Wt.*

Paul Eschert und Martin Freund. Ueber einige Derivate des 1-Amino-2,2-dimethylbutans und sein Verhalten gegen salpetrige Säure[1]. — Vor einiger Zeit fanden Freund und Lenze[2] bei einem Versuche zur Darstellung des primären Amylalkohols, $(CH_3)_3$ C–CH_2OH, durch Behandlung von *Aminodimethylpropan*, $(CH_3)_3$–C–CH_2NH_2, mit salpetriger Säure, dafs dabei durch Umlagerung *tertiärer Amylalkohol*, $(CH_3)_2$=COH–C_2H_5, entsteht. Nunmehr wurde das ähnlich constituirte *Aminodimethylbutan*, C_2H_5–C$(CH_3)_2$–CH_2NH_2, der gleichen Reaction unterworfen und dabei ebenfalls statt des entsprechenden primären

[1]) Ber. 26, 2490—2493. — [2]) JB. f. 1890, S. 1137; f. 1891, S. 1343.

ein *tertiärer Hexylalkohol* erhalten, von dem nicht entschieden werden konnte, ob er nach der Formel $(C_2H_5)_2$=COH–CH_3 oder C_2H_5–CH_2–COH=$(CH_3)_2$ zusammengesetzt ist, wenn auch die Verfasser erstere Formel für wahrscheinlicher halten. Zur Bereitung des Amins wurde käufliches Amylenhydrat mit Jodwasserstoff in das Jodid, dieses mit Kaliumquecksilbercyanid in das Nitril [1]) übergeführt. Die letztere Reaction giebt schlechte Ausbeute. Das Nitril wurde in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt und das entstehende Amin durch wiederholtes Ausfällen seines Hydrochlorides aus alkoholischer Lösung mit Aether gereinigt. Das *Amin*, C_2H_5–C$(CH_3)_2$–CH_2NH_2, siedet bei 113 bis 114°; sein *Hydrochlorid*, $C_6H_{13}NH_3Cl$, schmilzt bei 225 bis 228°; das *Platindoppelsalz*, $(C_6H_{13}NH_3)_2PtCl_6$, krystallisirt aus Wasser und verkohlt bei 210°; das *Goldsalz*, $C_6H_{13}NH_3AuCl_4$, krystallisirt in Nadeln. Der *Hexylphenylthioharnstoff*, C_6H_{13}NH–CS–NHC_6H_5, bildet sich aus dem Amin und Phenylsenföl bei dreistündigem Kochen in ätherischer Lösung und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°, die in Wasser unlöslich sind. Durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd entsteht daraus ein *Hexylphenylharnstoff*, C_6H_{13}NH–CO–NHC_6H_5, vom Schmelzpunkt 103 bis 105°. Das *Dihexyloxamid*, C_6H_{13}NHCO–CONHC_6H_{13}, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 102°. Zur Ueberführung in den Alkohol wurde das chlorwasserstoffsaure Hexylamin in wenig Wasser gelöst und etwa fünf Stunden lang bei 40 bis 50° mit einem Ueberschufs von Silbernitrit digerirt. Das Filtrat wurde nach einiger Zeit langsam destillirt und das Destillat mit Pottasche ausgesalzen. Der erhaltene *Hexylalkohol* ist tertiär; er riecht campherartig und siedet bei 119 bis 122°. — Im Anschlufs an vorstehenden Versuch wurde *Allylaminhydrochlorid* in derselben Weise mit Silbernitrit zersetzt und dabei *Allylalkohol* vom Siedepunkt 96 bis 97°, aber kein Aceton erhalten. *O. H.*

Nikolai Saytzew. Methyläthylallylcarbinol und die Oxydation desselben zum entsprechenden Glycerin [2]). — Der *Alkohol*, CH_3–C(OH)$(C_2H_5)(C_3H_5)$, wird erhalten durch Behandlung von Methyläthylketon mit Allyljodid und Zink und Zersetzung des zinkorganischen Reactionsproductes mit Wasser. Er ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Terpentingeruch, siedet unter 753 mm Druck bei 138,5 bis 139,5° und hat die specifischen Ge-

---

[1]) JB. f. 1874. S. 616. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 635—636; J. russ. fiz chim. obs. [4] 24, 468—471.

wichte $d_0^0 = 0,85865$, $d_0^{20} = 0,84209$. Der *Essigsäureester*, $C_7H_{13}O(C_2H_3O)$, siedet bei 158 bis 160°; sein specifisches Gewicht ist $d_0^0 = 0,8943$; $d_0^{20} = 0,8763$. Durch Oxydation des ungesättigten tertiären Alhohols mit Kaliumpermanganat bekommt man das *Glycerin (3-Methylhexan-3, 5, 6-triol)*, $C_2H_5-C(CH_3)OH-CH_2-CHOH-CH_2OH$, eine zähe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Durch dreistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 120° entsteht der *Essigsäureester*, $C_7H_{13}(C_2H_3O_2)_3$, eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Eine bei der Oxydation des Alkohols $C_7H_{14}O$ als Nebenproduct erhaltene Säure, wahrscheinlich *β-Methyläthyläthylenmilchsäure*, konnte nicht analysirt werden. *O. H.*

Paul Herschmann. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons [1]. — Die Resultate dieser Untersuchung werden vom Verfasser wie folgt zusammengefafst: „1. Das angewandte Pinakon giebt mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte lediglich das *Pinakolin*, $C_2H_5.CO.C.(CH_3)_2.C_2H_5$. 2. Mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme giebt es neben einer ziemlich geringen Menge dieses Körpers bedeutende Mengen eines *Kohlenwasserstoffs*, C_8H_{14}, und einen dem obigen Pinakolin *isomeren Körper*, $C_8H_{16}O$. Die Reaction verläuft complicirter, als bisher angenommen wurde.“ Das Pinakolin siedet bei 148 bis 153° und wird bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure in *Dimethyläthylessigsäure*, Siedepunkt 185 bis 191°, und *Essigsäure* gespalten. Der Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, Siedepunkt 117 bis 121°, ist eine angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit und vermag sich direct mit Sauerstoff zu vereinigen unter Bildung eines bei 200 bis 230° siedenden Productes von dicker Consistenz. Das unter Aufnahme von 4 At. Brom entstandene Bromid des Kohlenwasserstoffs ist flüssig und erstarrt selbst in einer Kältemischung nicht. Die dem Pinakolin isomere Verbindung siedet bei 132 bis 139° und ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch. *K.*

A. Gascard. Ueber den Myricylalkohol [2]. — Verfasser hat gefunden, dafs die aus Bienenwachs, Carnaubawachs und Gummilack isolirbaren, bis dahin für verschieden angesehenen Alkohole alle gleich und zwar Myricylalkohol, $C_{31}H_{63}OH$, sind. Die angeblichen Verschiedenheiten beruhen auf Verunreinigungen. Aus Carnaubawachs läfst sich der Alkohol direct durch Ver-

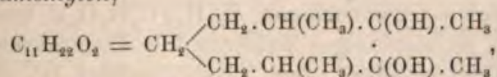
---

[1] Monatsh. Chem. 14, 233—244; Wien. Akad. Ber. 102, 224. — [2] J. Pharm. Chim. 28, 49; Chemikerzeit. 17, Rep. 201.

seifung mit alkoholischem Kali, Umkrystallisiren, Fällen mit Chlorbaryum und Ausziehen mit Benzol rein erhalten. Beim Bienenwachs ist zur Isolirung des Alkohols die Ueberführung des unreinen Productes mittelst Melissinsäure im Rohre bei 140° in deren Aether nöthig, durch dessen Verseifung man schliefslich zum reinen Alkohol gelangt. Derselbe hat den Schmelzpunkt 88°.
Ldt.

Ernst Edv. Sundwick. Psyllostearylalkohol, ein neuer Fettalkohol im Thierreiche [1]). — Der Alkohol ist ein Secret der Blattlaus Psylla Alni; er ist unlöslich in Aether und ist der Formel $C_{33}H_{65}O$ nach zusammengesetzt. Er krystallisirt aus Chloroform in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96°. Man gewinnt ihn gleich rein, wenn man die Thiere erst mit Aether und dann mit Chloroform extrahirt. Er verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Essigsäureanhydrid. Mit Bromwasserstoff liefert er ein Bromid vom Schmelzpunkt 85 bis 87°. *Ldt.*

F. Stanley Kipping. Die Reductionsproducte von 2,6-Diacetylheptan [2]). — Das Diacetylheptan, $CH_3.CO.CH(CH_3)(CH_2)_3.CH(CH_3).CO.CH_3$, war durch Zerlegung von Dimethyldiacetylpimelinsäureäthylester [3]) mit alkoholischem Kali dargestellt worden. Wenn es, in Aether gelöst, über concentrirte Natronlauge geschichtet und mit Natrium behandelt wird [4]), so reducirt es sich zu einem Gemenge von ungefähr gleichen Theilen *Tetramethyldihydroxyheptamethylen*,



$$C_{11}H_{22}O_2 = CH_2\begin{cases}CH_2.CH(CH_3).C(OH).CH_3 \\ CH_2.CH(CH_3).C(OH).CH_3\end{cases},$$

und *3,7-Dimethyl-2,8-dihydroxynonan*, $C_{11}H_{24}O_2 = CH_3.CH(OH).CH(CH_3).(CH_2)_3.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$. Diese beiden Glycole werden durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt, wobei die Heptamethylenverbindung übergeht, während der dimethylirte Nonenglycol zurückbleibt. Das *Tetramethyldihydroxyheptamethylen* ist ein farbloses Oel von glycerinartiger Consistenz und charakteristischem Geruch; beim Erwärmen entwickelt es stechende Dämpfe. Bei etwa —26° gefriert es zu einer glasigen Masse. Bei gewöhnlichem Druck kann es in kleiner Menge mit geringer Zersetzung destillirt werden; unter 60 mm Druck siedet es unzersetzt bei 179 bis 180°. Mit Alkohol und Aether ist es nach allen Verhältnissen mischbar; in kaltem Wasser löst es sich nur spär-

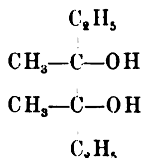
[1]) Chem. Centr. 64, I, 10. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 111—121. — [3]) JB. f. 1891, S. 1801. — [4]) Vgl. JB. f. 1891, S. 1495.

lich, und die kalt gesättigte wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Eine Lösung des Glycols in trockenem Aether entwickelt mit Natrium Wasserstoff und scheidet eine farblose, zerfliefsliche Natriumverbindung aus. Der Glycol reagirt weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, und dadurch wird die isomere Constitutionsformel eines Ketonalkohols, $CH_3.CO.CH(CH_3).C_3H_6.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$, ausgeschlossen. Die grofse Aehnlichkeit der Verbindung mit dem Dimethyldihydroxyheptamethylen[1]) spricht ebenfalls für eine analoge Constitution. — Das *3,7-Dimethyl-2,8-dihydroxynonan* ist ein farbloses Oel von schwach süfsem Geruch und eher unangenehmem, brennendem Geschmack; bei gewöhnlicher Temperatur ist es zäher als Glycerin; in der Wärme wird es beweglicher. Es ist bei 14° leichter als Wasser. In kleinen Mengen läfst es sich ohne merkliche Zersetzung unter Atmosphärendruck destilliren; unter 60 mm Druck siedet es bei 195 bis 196° und unter 120 mm bei 220,5°. Mit Alkohol, Aether und Essigsäure läfst es sich in allen Verhältnissen mischen, löst sich aber seiner Zähflüssigkeit halber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam darin auf. In siedendem Wasser löst es sich sehr wenig; die heifs gesättigte Lösung wird beim Abkühlen erst trübe und dann wieder klar. In kalter Schwefelsäure löst sich der Glycol auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser anscheinend unverändert wieder aus. Alkalische Permanganatlösung und Chromsäure, in Eisessig gelöst, oxydiren ihn erst beim Erwärmen. *3,7-Dimethyl-2,8-diacetoxynonan*, $C_{11}H_{22}(C_2H_3O_2)_2$, wurde aus dem Glycol durch sechsstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler bereitet. Der Essigsäureester ist ein farbloses, mäfsig bewegliches Oel von angenehmem, obstartigem Geruch und leichter als Wasser. In kleiner Menge läfst er sich ohne sichtbare Zersetzung bei Atmosphärendruck destilliren; unter 70 mm Druck siedet er bei 202 bis 204°, unter 110 mm bei 217 bis 219°. In Wasser unlöslich, mischt er sich leicht mit Aether, Alkohol, Chloroform. *O. H.*

N. Zelinsky und S. Krapiwin. Methyläthylpinakon[2]). — Verfasser erhielten durch Reduction von Methyläthylketon zwei Körper von gleicher Zusammensetzung, von denen der eine krystallinisch (Schmelzpunkt 49,5°), der andere ölig ist. Verfasser halten letzteren für einen stereoisomeren Körper, dessen beide asymmetrische C-atome aus der Formel

---

[1]) Vgl. JB. f. 1891, S. 1495. — [2]) J. russ. fiz chim. obs. [1] **24**, 24—26; Ref.: Chem. Centr. **64**. I, 383.



ersichtlich sind. Die Mittheilung ist eine vorläufige, und es wird eine weitere Mittheilung in Aussicht gestellt. *Tr.*

W. Stone und H. N. McCoy. Die elektrolytische Oxydation von Glycerin [1]. — Eine 10 proc. Glycerinlösung, entweder mit etwas Schwefelsäure oder Natriumnitrat oder mit verschiedenen Mengen Natriumhydrat versetzt und mit schwachem Strome (0,2 bis 0,3 Ampère) elektrolysirt, liefert *Glyceral* und Säuren (bis zu 80 Proc. des Glycerins). Aufserdem bilden sich die Polymerisationsproducte des Glycerals. *Sch.*

H. Hosaeus. Ueber das Pentaglycerin [2]. — Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Propionaldehyd in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Kalk und bei Wasserbadtemperatur erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche, nach dem Entfernen des Kalks mittelst Oxalsäure und Eindampfen, einen Syrup hinterläfst, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 199° darstellt, die in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht, in Aether nicht löslich sind und sich sublimiren lassen. Der Körper hat die empirische Zusammensetzung $C_5H_{12}O_3$, ist also gemäfs der Gleichung $C_3H_6O + 2CH_2O + 2H = C_5H_{12}O_3$ entstanden. Er ist ein dreiwerthiger Alkohol, da er ein *Triacetat* bildet, ein im Vacuum bei 165° übergehendes Oel. Desgleichen erhält man ein *Tribenzoat*, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. Durch Bichromat und Schwefelsäure wird er zu Ameisensäure und Essigsäure oxydirt. Damit ist die Existenz einer Methylgruppe in dem Alkohol erwiesen, so dafs er nur die Constitution $CH_3C(CH_2OH)_3$ haben kann. Verfasser giebt ihm den Namen *Pentaglycerin.* *Ldt.*

P. Rave und B. Tollens. Ueber den Pentaerythrit [3]. — Aus den Nebenproducten bei der Darstellung des *Pentaerythrits* [4] konnte ein bei 174 bis 190° destillirendes Product erhalten werden, das seiner Zusammensetzung nach ein *Tetraglycerin*, $CH(CH_2OH)_3$, sein könnte. Aufserdem wurden noch Ameisen- und Essigsäure nachgewiesen. Von Derivaten wurde ein *Tetrabenzoat* nach der Methode Baumann-Schotten dargestellt, das lange Nadeln vom

[1] Amer. Chem. J. 15, 656—660. — [2] Ann. Chem. 276, 75—79. — [3] Daselbst, S. 58—69. — [4] Daselbst 265, 316.

Schmelzpunkt 99 bis 100° bildet. Durch Erhitzen mit Phosphorbromür im Rohre erst auf 100°, dann nach Entweichenlassen des Bromwasserstoffes auf 150° wurde das *Tetrabromhydrin* des Pentaerythrits erhalten, aus Alkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 154 bis 156°. Dasselbe ist unlöslich in heifsem Wasser und in Eisessig. Erhitzt man nur auf 100°, so erhält man das *Tribromhydrin* vom Schmelzpunkt 60°. Geringer bromirte Producte wurden nicht erhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhält man keine fafsbaren Säuren, durch concentrirte Säure (1,4 spec. Gew.) dagegen gelangt man neben der Oxalsäure zur *Glycolsäure*; aufserdem wurden aldehydartige Substanzen erhalten, von denen ein bei 108° schmelzendes Phenylhydrazon isolirt werden konnte, dem wahrscheinlich der Aldehyd der Glycolsäure $CHOCOH_2CH_2COH$ zu Grunde liegt. Versuche, von dem Tribromhydrin durch Ersatz der Bromatome gegen Wasserstoff zu dem kürzlich von Tissier[1]) aufgefundenen Amylalkohol, $(CH_3)_3C.CH_2OH$, zu gelangen und so die Structur des Pentaerythrits mit Sicherheit nachzuweisen, mifslangen ebenfalls. Es konnten immer nur ungesättigte Körper erhalten werden von der empirischen Zusammensetzung C_5H_9OH. Auch Versuche von Hosaeus, aus dem Trijodhydrin, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr auf 150° und dann 190° erhalten, zu dem gesuchten Alkohol zu gelangen, führten nur zu ungesättigten Producten. *Ldt.*

B. Tollens. Schlufsbemerkungen[2]). — Aus den Ergebnissen der beiden vorstehenden, sowie zweier an anderer Stelle zu behandelnden Aufsätze über Lactone[3]) zieht Tollens den Schlufs, dafs die Einwirkung von Formaldehyd auf Aldehyde und ketonartige Stoffe (wie Lactone) bei Gegenwart von Kalk derart stattfindet, dafs der Formaldehyd die Wasserstoffatome an dem mit der CHO- oder CO-Gruppe verbundenen Kohlenstoffatome durch die CH_2OH-Gruppe ersetzt unter gleichzeitiger Reduction der Aldehyd- resp. Ketongruppe zur Alkoholgruppe. *Ldt.*

G. Griner. Synthese des Erythrits[4]). — Als Ausgangsmaterial diente das *Divinyl* oder *1,3-Butadiën*, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, welches theils aus Erythrit[5]), theils aus leichtem Stein-

---

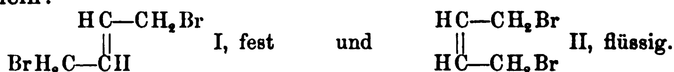
[1]) JB. f. 1893, S. 650. — [2]) Ann. Chem. 276, 82—83. — [3]) Vgl. Rave, Ann. Chem. 276, 69—75 u. Hosaeus, daselbst, S. 79—92. — [4]) Compt. rend. 116, 723—725. Sowohl hier als auch Bull. soc. chim. [3] 9, 218 ist für das Divinyl der von früheren Angaben erheblich abweichende Siedepunkt + 1° unter gewöhnlichem Druck angegeben. — [5]) Henninger, JB. f. 1873, S. 334.

kohlentheeröl[1]) gewonnen war. Wenn man das Divinyl in Chloroformlösung bei —21° vorsichtig mit 2 At. Brom vereinigt, so erhält man ein flüssiges Dibromid, $C_4H_6Br_2$, das unter 26 mm Druck bei 74 bis 76° siedet. Diese Verbindung verwandelt sich bei 100° sehr schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in ein festes Product von gleicher Zusammensetzung, welches bei 53 bis 54° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 92 bis 93° siedet. Das feste *Dibrombuten* ist sehr flüchtig; es sublimirt leicht, riecht stechend, und seine Dämpfe reizen stark die Augen. Wenn es mit Silberacetat und etwas Essigsäureanhydrid acht Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzt wird, so geht es in ein bromfreies, flüssiges *Diacetin*, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$, über, das unter 20 mm Druck bei 110° siedet und sich mit Brom zu dem *Dibromdiacetin*, $C_4H_6Br_2(C_2H_3O_2)_2$, vereinigt. Letzteres schmilzt bei 87° und ist verschieden von dem bei 133 bis 134° schmelzenden Dibromdiacetat, das man durch Behandlung von Erythritdibromhydrin mit Essigsäureanhydrid erhält. Beim Erhitzen mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150° während sechs oder sieben Stunden liefern die beiden Dibromacetine das nämliche bei 85° schmelzende *Tetracetat*, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$, das aus dem Erythrit selbst leicht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid erhalten werden kann. Bei der Verseifung mit Barytwasser giebt das vom Divinyl abstammende Tetracetat (ebenso wie die beiden anderen) bei 118° schmelzenden, quadratisch krystallisirenden, mit dem natürlichen vollständig übereinstimmenden Erythrit. Der synthetische Erythrit ist optisch unwirksam und unspaltbar, wie der natürliche. *O. H.*

G. Griner. Neue Synthese des Erythrits und Synthese eines isomeren Erythrits[2]). — Das flüssige Dibrombuten, $CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2Br$, welches durch Vereinigung molekularer Mengen von Divinyl und Brom bei sehr niedriger Temperatur entsteht, verwandelt sich nach vorstehender Mittheilung bei 100° schnell und zum gröfsten Theil in ein isomeres, bei 53 bis 54° schmelzendes, festes Bromid, dem nunmehr die Constitutionsformel $CH_2Br{=}CH\ CH{=}{-}CH_2Br$ beigelegt wird. Nebenbei bildet sich in kleiner Menge ein flüssiges, unter 20 mm Druck bei 70° siedendes, mit dem festen *stereoisomeres Bromid*. Mit einem zweiten Molekül Brom giebt die feste Verbindung ausschliefslich das Tetrabromid von Caventou[3]) und die flüssige nur das stereomere Tetra-

[1]) Caventou, JB. f. 1873, S. 333. — [2]) Compt. rend. **117**, 553—556. — [3]) JB. f. 1863, S. 505; f. 1873, S. 333.

bromid von Ciamician und Magnaghi[1]), während das Butadiën 1,3 selbst mit überschüssigem Brom beide Tetrabromide neben einander erzeugt. Die beiden Dibromide stehen im Verhältnifs der Fumarsäure und Maleïnsäure zu einander nach den Formeln:



Durch Addition von zwei Hydroxylen mittelst Kaliumpermanganats sollten dieselben zwei Bromhydrine geben, wovon das aus II. entstehende dem natürlichen, durch innere Compensation inactiven Erythrit, das aus I. erhaltene dem racemischen Erythrit angehören müfste. Die beiden Bromide wurden in der nöthigen Menge Alkohol gelöst und bei 0° mit 1 proc. Permanganatlösung oxydirt. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum concentrirt und mit Aether ausgezogen. Das Bromid II gab ein bei 135° schmelzendes Dibromhydrin A, identisch mit dem von Champion[2]) aus natürlichem Erythrit dargestellten; das Bromid I lieferte ein verschiedenes Dibromhydrin B, $C_4H_6Br_2(OH)_2$, vom Schmelzpunkt 83°. Letzteres geht mit Essigsäureanhydrid in ein *Dibromdiacetin*, $CH_2Br-CH(C_2H_3O_2)-CH(C_2H_3O_2)-CH_2Br$, über, das bei 96° schmilzt und stereomer ist mit dem bei 133 bis 134° schmelzenden Dibromdiacetin aus A. Um zu den Erythriten zu gelangen, konnte man die Dibromdiacetine mit Silberacetat in Tetracetate überführen. Dazu ist aber eine hohe Temperatur erforderlich, die optisch isomere Verbindungen verändern kann und wohl auch bewirkt hat, dafs früher (siehe vorstehendes Referat) aus dem festen Dibromid gewöhnlicher Erythrit erhalten wurde. Deshalb wurden die beiden Dibromhydrine nach der Methode von Przybytek[3]) mit trockenem Aetzkali in die entsprechenden Oxyde übergeführt. Das Dibromhydrin A gab das schon bekannte Dioxyd $CH_2-CH-CH-CH_2$, das bei —15° schmolz, unter 20 mm



Druck bei 49° siedete und mit Wasser in gewöhnlichen Erythrit überging. Das Dibromhydrin B lieferte ein bei + 4° schmelzendes und unter 30 mm Druck bei 59 bis 60° siedendes Anhydrid, welches bei 16° das spec. Gew. 1,113 besitzt und als molekulares Gemenge oder racemische Verbindung von $CH_2—C—C—CH_2$ (H, O, H, O)

---

[1]) JB. f. 1886, S. 576; f. 1887, S. 746. — [2]) JB. f. 1871, S. 417. — [3]) JB. f. 1884, S. 936.

$$\begin{array}{l} \quad\ \ /O\backslash \quad H \\ \text{mit } CH_2\text{—}C\text{—}C\text{——}CH_2 \\ \qquad\quad H \quad \backslash O/ \end{array}$$

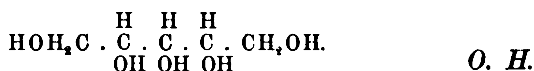
zu betrachten ist. In seinen Reactionen stimmt es mit dem Dioxyd von Przybytek überein; es fällt Magnesium- und Kupfersalze und verbindet sich mit Bromwasserstoffgas bei 0° zu dem Dibromhydrin, woraus es entstanden ist. Wenn man es mit Wasser im Wasserbade erwärmt, so geht es in einen *neuen (racemischen) Erythrit* über. Dieser krystallisirt aus Alkohol in seidenartigen Büscheln, welche bei 72° schmelzen, sich äufserst leicht in Wasser, auch in Alkohol reichlicher als der gewöhnliche Erythrit lösen. Das daraus bereitete *Tetracetat*, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$, schmilzt bei 53°. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber Adonit, einen neuen Pentit[1]). — Aus Adonis vernalis schied E. Merck eine schön krystallisirte Verbindung ab, den *Adonit*, $C_5H_{12}O_5$, welchen er nach Feststellung seiner hauptsächlichsten Eigenschaften[2]) dem Verfasser zur weiteren Untersuchung übergab. Der Adonit krystallisirt aus Wasser, worin er ungemein leicht löslich ist, in grofsen, wasserhellen Prismen, aus Alkohol, der ihn nur in der Wärme leicht aufnimmt, in kurzen, weifsen Nadeln; in Aether und Petroleumäther ist er unlöslich. Er fängt bei 99° an zu sintern und schmilzt bei 102°; bei 140° fängt er an sich zu zersetzen. Der anfänglich süfse Geschmack des Adonits verschwindet rasch und hinterläfst auf der Zunge ein stumpfes Gefühl. Die Lösung des Adonits in Wasser oder in Boraxlösung ist optisch inactiv. Adonit reagirt neutral, wirkt nicht auf Fehling'sche Lösung und löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf. Die noch blühend gesammelten Pflanzen enthalten ungefähr 4 Proc. Adonit. Nach E. Fischer's Untersuchung wird der Adonit durch alkalische Bromlösung zu einem Zucker oxydirt, welcher mit Phenylhydrazin ein *Phenylosazon*, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, giebt. Dieses bildet krystallinische, gelbe Flocken, welche bei 140° zu sintern anfangen und bei 147° schmelzen. Seiner Configuration nach ist es als racemisches Arabinosazon zu betrachten. Wenn Adonit, in mäfsig verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Benzaldehyd geschüttelt wird, so entsteht *Dibenzaladonit*, $C_5H_8O_5(CH.C_6H_5)_2$. Dieser schmilzt bei 164 bis 165°, löst sich fast gar nicht in kaltem, auch nur wenig in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in sehr feinen,

---

[1]) Ber. 26, 633—639. — [2]) E. Merck, Darmstadt, Bericht über 1892, S. 26—28; im Auszug Chem. Centr. 64. I, 344.

biegsamen Nadeln. Beim Kochen mit 5 proc. Schwefelsäure wird er wieder in seine Componenten gespalten. Da der Arabit keine feste Benzalverbindung liefert, so kann der Adonit nicht die racemische Form des Arabits, sondern mufs vielmehr der Alkohol der Ribose [1]) sein. Der Versuch bestätigte diese Schlufsfolgerung. Wenn Ribonsäurelacton zunächst in schwach saurer und dann in schwach alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird, bis das anfänglich auftretende Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung wieder verschwindet, so geht es in Adonit über. Daraus folgt für diesen die Configurationsformel



O. H.

L. Roos. Die Mannitgährung der Weine [2]). — In manchen Weinen finden sich beträchtliche Mengen von Mannit vor. Die mannithaltigen Weine sind sehr reich an Mikroorganismen der verschiedensten Arten, und der Verfasser konnte nachweisen, dafs gewisse Species der Mikroorganismen Zucker in Mannit umwandeln können. Besonders aus Algier stammende Weine sind reich an Mannit. Soll die Mannitgährung unterdrückt werden, so ist es nöthig, die alkoholische Gährung ohne Unterbrechung fortdauern zu lassen, da bei Anwesenheit activer Saccharomyceten die Mannitfermente nicht zur Wirkung gelangen. *Hz.*

Aether und Ester.

Walter Lippert. Ueber die Zersetzung der Aether durch Wasserstoffsäuren [3]). — Während die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Ester Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist, so ist über das Verhalten der ersteren den einfachen und gemischten Aethern gegenüber nur wenig an den Tag gefördert worden. Die einzige gröfsere Untersuchung auf diesem Gebiete ist die von Silva [4]), welcher Jodwasserstoff bei niedriger Temperatur auf solche Aether einwirken liefs: $R'—O—R'' + HJ = R'—OH + R''J$. Er fand, dafs hierbei dasjenige Alkoholradical von dem Säurewasserstoffatom ersetzt wird, welches weniger

[1]) JB. f. 1891, S. 1718. — [2]) J. Pharm. Chem. [5] 27, 405—409; Ref. Chem. Centr. 64, I, 1098. — [3]) Ann. Chem. 276, 148—199. — [4]) JB. f. 1875, S. 250.

reich an Kohlenstoff ist. Das Versuchsmaterial von Silva war gering. Verfasser hat deswegen die Untersuchung ergänzt und erweitert. Die untersuchten Aether können in drei Gruppen zusammengestellt werden. 1. Mit Radicalen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt: a) Einwerthige Aether: Aethylisopropyläther und Aethylisobutyläther. b) Zweiwerthige Aether: Methylendialkyläther, Acetal, Dialkyläthylenäther. c) Dreiwerthige Aether: Orthoameisensäureäther und Triäthylglycerinäther. 2. Mit isomeren Radicalen: die verschiedenen Butyläther und Propylisopropyläther. 3. Mit Radicalen von gleichem Kohlenstoff-, aber ungleichem Wasserstoffgehalt: Allylpropyläther und Allylisopropyläther. — Neu dargestellte Aether sind folgende: *Isobutyl-, sec. Butyläther* (Siedep. 121 bis 122°), *norm. tertiär Butyläther* (Siedep. 124 bis 125°), *Propylallyläther* (Siedep. 90 bis 91°), *Isopropylallyläther* (Siedep. 82 bis 83°), *Dimethyläthylenäther* (Siedep. 82 bis 83°), *Dipropyläthylenäther* (Siedep. 159 bis 160°), *Diisobutyläthylenäther* (Siedep. 181°), *Triäthylglycerinäther* (Siedep. 185°). Bei der Darstellung der gemischten Aether mit secundären und tertiären Alkoholradicalen darf das secundäre oder tertiäre Kohlenstoffradical, das in Reaction treten soll, nicht als Halogenverbindung zugegen sein, sondern mufs in Form seines Alkoholats in Anwendung gebracht werden. Von den primären Alkylhaloiden mit höherem Kohlenstoffgehalt wendet man vortheilhaft die Bromide an, welche weniger Neigung zur Dissociation als die Jodide zeigen. — Die Versuche wurden sowohl mit Jodwasserstoff als Bromwasserstoff gemacht. Der Aether wurde in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre mit dem Halogenwasserstoff gesättigt, dann das offene Ende zugeschmolzen und im Wasserbade längere Zeit erwärmt. Um die isomeren Butyljodide von einander sicher unterscheiden zu können, wurden die betreffenden Pyridiniumalkyljodide dargestellt, diese mit Chlorsilber in die Chloride übergeführt, die durch ihre Platinchlorid- und Goldchloridsalze leicht charakterisirt werden konnten. — Die Schlufsergebnisse der Untersuchungen können in folgenden Sätzen ausgesprochen werden: 1. „Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kohlenstoffärmeren von beiden Radicalen.“ 2. „Bei den zwei- und dreiwerthigen Aethern findet die Spaltung in dem Sinne statt, dafs das Halogen sich stets mit den einwerthigen Radicalen verbindet.“ 3. „Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radical,

welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten läfst. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Structur besitzt." Der Propylisopropyläther macht jedoch eine Ausnahme, indem das Halogen an das secundäre Isopropyl tritt. *Ht.*

Louis Henry. Ueber die einfach substituirten Halogenderivate des Methyloxyds [1]). — Diese Verbindungen entstehen leicht bei der Einwirkung der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren auf eine Mischung gleicher Moleküle von Methylaldehyd und Methylalkohol, die als Monomethyläther des Methylenglycols aufgefafst werden kann; z. B. $CH_3O.CH_2.OH + HCl = CH_3O.CH_2Cl + H_2O$. Zur Darstellung des *Chlormethyloxyds* versetzt man 1 Mol. Methylaldehyd in 40- bis 45 proc. wässeriger Lösung mit 1 Mol. Methylalkohol, kühlt durch eine Kältemischung ab und sättigt mit Chlorwasserstoff. Das Reactionsproduct schwimmt gröfstentheils oben; der Rest wird durch Chlorcalcium aus der Salzsäure ausgefällt; man erhält 88 Proc. der theoretischen Ausbeute. Das Chlormethyloxyd ist nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,0623 bei 10°, dem Siedep. 59 bis 61° und normaler Dampfdichte. Beim Erhitzen mit Methylalkohol, Natriummethylat oder methylalkoholischem Kali geht es in *Methylal*, $CH_2(OCH_3)_2$, über. — Das ebenso mit Bromwasserstoff [2]) dargestellte *Brommethyloxyd* sammelt sich zu 88 Proc. der theoretischen Ausbeute unter der Bromwasserstoffsäure an. Nach der Destillation ist es eine farblose, an der Luft rasch gelb werdende, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,531 bei 12,3° und dem Siedep. 87°. In Wasser sinkt es erst unter und löst sich dann in Form seiner Bestandtheile Bromwasserstoff, Methylalkohol und Methylaldehyd auf. — Bei der Behandlung oben erwähnter Mischung mit Jodwasserstoff besteht die untere Schicht aus einem Gemenge von *Methyljodür*, *Jodmethyläther*, $CH_3O.CH_2J$, und *Dijodmethyläther*, $O(CH_2J)_2$; letzterer siedet bei 218°. Das durch fractionirte Destillation getrennte *Jodmethyloxyd* ist eine gelbliche, am Licht sich rasch bräunende, durch Quecksilber leicht zu entfärbende, sehr stechend riechende Flüssigkeit. Es hat bei 15,9° das spec. Gew. 2,0249, siedet bei 123 bis

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 25, 439—449. — [2]) Zur Bereitung von *Bromwasserstoffgas* läfst Henry Brom tropfenweise auf Naphtalin fliefsen. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein. Zur Reinigung wird das Gas durch eine mit groben Naphtalinstücken gefüllte Röhre geleitet.

125° und zeigt bei 100° normale Dampfdichte. Bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich in polymeren Methylaldehyd und Methyljodür. Durch Wasser wird es wie die Bromverbindung zersetzt; mit Methylalkohol giebt es Methylal und Methyljodür. — Früher[1]) wurde gezeigt, dafs die Siedepunkte der gemischten Methylenhalogenide CH_2XX' in der Mitte liegen zwischen denjenigen der einfachen Verbindungen CH_2X_2 und $CH_2X'_2$; im Gegensatz hierzu liegen die Siedepunkte der halogenirten Aether $CH_3O.CH_2X$ 17 bis 19° höher als die arithmetischen Mittel zwischen dem Siedepunkte des Methylals $CH_2(OCH_3)_2$ und den Siedepunkten der Halogenide CH_2X_2. — Wenn in der obigen Reactionsmischung der Methylalkohol durch andere Alkohole ersetzt wird, so erhält man monohalogenirte gemischte Aether, den Halogenmethyläthern ähnliche Flüssigkeiten. Die bis jetzt dargestellten haben die beigesetzten Siedepunkte: *Chlormethyläthyläther*, $C_2H_5.O.CH_2Cl$, 80°; *Chlormethylpropyläther* 100°; *Chlormethylisobutyläther* 120°; *Brommethyläthyläther* 107 bis 108°; *Brommethylpropyläther* 125°. Anders verhält sich das Phenol. Wenn es in molekularer Menge in wässerigem Methylaldehyd aufgelöst und die Mischung mit wenig Chlorwasserstoff oder rauchender Salzsäure behandelt wird, so verwandelt sich unter heftiger Wärmeentwickelung die ganze Masse in einen festen, weifsen, porcellanähnlichen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, wahrscheinlich ein Polymeres des *Dimethylenoxydiphenyloxyds*, $O(CH_2OC_6H_5)_2$. *O. H.*

Louis Henry. Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Methanal[2]). — Aehnlich wie schon früher Tiscenko[3]), nämlich durch Behandlung von Trioxymethylen mit Bromwasserstoffgas, stellte Verfasser den *symmetrischen Dibrommethyläther*, $BrCH_2-O-CH_2Br$, dar. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Rohproduct wird mit einigen Stücken von calcinirter Pottasche geschüttelt, um es von Wasser und Bromwasserstoff zu befreien, und destillirt. Der Dibrommethyläther ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und beifsendem, süfslichem Geschmack. Sein specifisches Gewicht bei 20° ist 2,2013. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt er zu einer weifsen, harten, blätterig-krystallinischen Masse, schmilzt dann bei — 34°, siedet unter 756 mm Druck bei 154 bis 155° und zeigt bei 100° unter niedrigem Druck normale Dampfdichte. In Wasser löst sich das

---

[1]) JB. f. 1885, S. 153. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 26, 615—628. — [3]) JB. f. 1887, S. 1347—1349.

Methylenoxybromid nicht auf, wird davon aber langsam zersetzt in Bromwasserstoff und Methylaldehyd. Mit Alkoholen reagirt es lebhaft, mit Methylalkohol entsteht Methylal. Mit Phenol reagirt es bei schwachem Erwärmen mit grofser Heftigkeit. Unter Entbindung von Bromwasserstoffgas entsteht eine sehr harte, röthliche, feste Masse. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Dibrommethyläther im Gegensatz zum Methyläther selbst nicht gelöst, auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Die Vergleichung der Siedepunkte von Methylchlorid (— 23°) und Methylbromid (+ 4°), Chlormethyloxyd (60°) und Brommethyloxyd (87°), Dichlormethyloxyd (103°) und Dibrommethyloxyd (155°) ergiebt eine Erhöhung um 26 bis 27° für jedes an Stelle von Cl eintretende Br. — Wenn man Bromwasserstoffgas in eine 40 proc. Lösung von Methylaldehyd einleitet, die in einer Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure steht, so scheidet sich eine schwere, unlösliche Flüssigkeit ab. Der Analyse zufolge besteht sie aus *Methylenhydroxybromid*, $CH_2Br(OH)$, das in einer Ausbeute von 81 Proc. der Theorie erhalten wird. Dieses Bromhydrin ist eine farblose, am Licht rasch gelb werdende, stechend riechende Flüssigkeit, die an der Luft Nebel von Bromwasserstoff verbreitet. Bei 12,5° hat es das spec. Gew. 1,9214; in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es bei — 72° zu einer mikrokrystallinischen Masse. In Wasser ist es zunächst unlöslich, löst sich aber allmählich unter Zersetzung auf. Die Verbindung ist wenig beständig; in einem Exsiccator über gebranntem Kalk verschwindet sie nach und nach unter Zurücklassung eines festen Rückstandes von polymerem Methylaldehyd. Beim Erwärmen zersetzt sie sich ebenfalls; schon bei 20° entwickelt sich Bromwasserstoff in grofser Menge; der gröfste Theil der Flüssigkeit destillirt zwischen 140 und 155°. Das Destillat besteht aber aus Dibrommethyloxyd, $O(CH_2Br)_2$. Das Methylenhydroxybromid ist unlöslich in Schwefelsäure und wird davon bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Mit einer genügenden Menge eines Alkohols schwach erwärmt, giebt es als Endproducte Wasser, das Bromid des Alkoholradicals und den entsprechenden Methylenäther, z. B. mit Propylalkohol, $BrCH_2OH + 3C_3H_7OH = C_3H_7Br + CH_2(OC_3H_7)_2 + 2H_2O$. Die Reaction ist um so lebhafter, je niedriger das Molekulargewicht des Alkohols ist. Sie verläuft übrigens in zwei Phasen. Zuerst setzt sich das Bromhydrin mit 1 Mol. Alkohol in gebromten gemischten Aether und Wasser um. $BrCH_2OH + C_3H_7OH = BrCH_2OC_3H_7 + H_2O$. Das Methylenhydroxybromid verhält sich bei dieser Gelegenheit wie eine wahre

Säure[1]). Sodann setzt sich der gebromte Aether mit einem zweiten Molekül Alkohol um in das entsprechende Methylal und Bromwasserstoff, der mit einem dritten Alkoholmolekül Alkylbromid und Wasser bildet; z. B. $C_3H_7OCH_2Br + HOC_3H_7 = CH_2(OC_3H_7)_2 + HBr$ und $C_3H_7OH + HBr = C_3H_7Br + H_2O$. — Der Verfasser betrachtet das Methylenhydroxybromid als wahre atomistische Verbindung, als das Bromhydrin des Methylenglycols, oder den *Monobrommethylalkohol*. Durch die Nachbarschaft des Broms erhält das Hydroxyl saure Eigenschaften. Auffallend ist allerdings, dafs die Verbindung mit Acetylchlorid, Phosphortribromid und -pentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagirt. Die sonst wohl giltige Regel, dafs Halogen und Hydroxyl am nämlichen Kohlenstoffatom nicht bestehen können, erleidet in vorliegendem Falle eine Ausnahme, weil das Methylen das positivste von allen mehrwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen ist. Erwähnte Regel ist ebenso wie diejenige von der Unverträglichkeit zweier Hydroxyle am nämlichen Kohlenstoffatom nicht allgemein gültig. Ganz unrichtig aber ist das von Claus[2]) aufgestellte Princip, dafs *nicht mehr als ein* Cyanradical an *dasselbe* Kohlenstoffatom angelagert werden könne. Da diese Regel aus den Lehrbüchern noch nicht verschwunden ist, weist Verfasser nochmals auf das von ihm dargestellte Methylencyanid[3]) und das von Paul Henry bereitete Aethylidencyanid[4]) und seine Homologen hin. *O. H.*

A. de Sonay. Ueber die Reihenfolge der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor in dem Methyloxyd und dem Methylal[5]). — Als Ausgangsmaterial für die erste Untersuchung diente der nach Henry's Methode bereitete Monochlor-Methyläther[6]). Dieser befand sich in einem mit Rückflufskühler versehenen Ballon; trockenes Chlor wurde in langsamem Strome eingeleitet. Um Explosionen zu vermeiden, mufsten die directen Sonnenstrahlen durch einen Schirm abgeschwächt werden. Trotzdem erhitzte sich die Flüssigkeit noch so stark, dafs man den Ballon in kaltes Wasser stellen mufste. Aufser Chlorwasserstoff entwickelte sich Methylchlorid in grofser Menge; nur im Anfang der Reaction

---

[1]) Dies ist offenbar auch bei der Bildung des Monobrommethyläthers durch Behandlung von Methylaldehyd und Methylalkohol mit Bromwasserstoff der Fall. Auch hier ist das Bromhydrin das Anfangsproduct und nicht der in voriger Mittheilung angenommene Monomethyläther des Methylenglycols. — [2]) Ann. Chem. **191**, 34. — [3]) JB. f. 1886, S. 537. — [4]) JB. f. 1889, S. 639. — [5]) Belg. Acad. Bull. [3] **26**, 565—570 und 629—654. — [6]) Dieser JB., S. 666.

wurde der Ballon schwerer; die späteren Wägungen ergaben eine steigende, erhebliche Gewichtsabnahme. Bei der gebrochenen Destillation des Reactionsproductes entweicht zuerst Chlorwasserstoff, dann geht unveränderter Chlormethyläther über. Die zwischen 90 und 110° übergegangene Fraction wird einige Stunden mit geglühter Pottasche zusammengestellt und dann wiederholt destillirt. Am Ende jeder Destillation bräunt sich die Flüssigkeit und entwickelt Methylaldehyd. Der so erhaltene *symmetrische Dichlormethyläther*[1]), $ClCH_2-O-CH_2Cl$, ist eine wasserhelle, wenig bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und anfangs schwach süfsem, dann stechendem Geschmack. Sie raucht an der Luft, weil ihre Dämpfe durch den Wasserdampf der Luft in Salzsäure und Methylaldehyd zersetzt werden, welche die Augen heftig reizen. Das specifische Gewicht beträgt 1,315 bei 20°. In einer Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure wird der Dichlormethyläther nicht fest; er siedet unter 753 mm Druck bei 100 bis 103° und entwickelt dabei etwas Methylaldehyd (und Methylenchlorid?). Unter vermindertem Druck zeigt er bei 100° normale Dampfdichte. Um die Stellung der Chloratome zu ermitteln, wurde die Verbindung mit Wasser im geschlossenen Gefäfse mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Es waren nur Salzsäure und Formaldehyd entstanden, dagegen keine Ameisensäure, woraus die symmetrische Vertheilung der beiden Chloratome folgt. In derselben Weise wie mit Wasser zersetzt sich der Dichloräther auch beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure. Auch der Versuch, den Dichloräther mit Jodnatrium in methylalkoholischer Lösung in Dijodmethyläther umzuwandeln, führte nicht zum Ziel; statt seiner wurde Methylal erhalten nach der Gleichung $O(CH_2Cl)_2 + 2NaJ + 4HOCH_3 = 2NaCl + 2HJ + 2CH_2(OCH_3)_2 + H_2O$. In analoger Reaction bildet sich Methylal auch bei der Einwirkung des Dichlormethyloxyds auf methylalkoholische Natriummethylatlösung, sowie beim Erwärmen mit Methylalkohol allein, im letzteren Falle freilich nur in geringer Menge, da es durch die freie Chlorwasserstoffsäure gröfstentheils in Chlormethyl, Methylaldehyd und Wasser zerlegt wird. — Zur Darstellung des *Trichlormethyloxyds*, $ClCH_2-O-CHCl_2$, leitet man trockenes Chlor am directen Sonnenlicht in Dichlormethyloxyd. Nur im Anfang bemerkt man noch schwache Wärmeentwickelung, die aber immer geringer wird. Das Reactions-

---

[1]) Vgl. Tiscenko, JB. f. 1887, S. 1348; Regnault, Ann. Chem. Pharm. 34, 31.

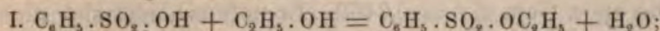
product wird mit geglühter Pottasche entsäuert und destillirt. Durch wiederholte Destillation trennt man unangegriffenen Dichloräther von dem Trichlormethyläther. Dieser ist eine dicke, klebrige, wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack; er raucht an der Luft viel weniger als der Dichloräther; die Dämpfe reizen zu Thränen. In einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz wird er nicht fest; er siedet unter 765 mm Druck bei 130 bis 132°; gegen Ende der Destillation verkohlt der Rückstand unter Entwickelung von Methylaldehyd. Das specifische Gewicht bei 10,1° ist 1,5066; die Dampfdichte, bei 100° im Hofmann'schen Apparate bestimmt, entspricht der Formel. Unlöslich in Wasser, löst er sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. — Um *Tetrachlormethyläther*, $C_2H_2Cl_4O$, zu erhalten, wird die Trichlorverbindung in directem Sonnenlicht und unter Erwärmen mit Chlor behandelt. Er ist eine farblose, dicke, klebrige Flüssigkeit, die an der Luft nur wenige, aber stark reizende Dämpfe entwickelt. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,6537 bei 18°. In einer Kältemischung wird er nicht fest und siedet unter 761 mm Druck unzersetzt bei 145°. Die Dampfdichte bei 100° im Hofmann'schen Apparate entspricht der Rechnung. Wenn die Tetrachlorverbindung mehrere Stunden lang mit Wasser am Rückflufskühler erhitzt wird, so löst sie sich unter Zersetzung auf. Als Reactionsproducte wurden aufser Salzsäure wenig *Kohlenstofftrichlorid*, C_2Cl_6, und viel *Ameisensäure* gefunden. Verfasser schliefst daraus, dafs der Tetrachlormethyläther ein Gemenge von wenig $ClCH_2.O.CCl_3$ mit viel $O(CHCl_2)_2$ ist. — *Pentachlormethyläther* konnte nicht erhalten werden. Wenn die Tetrachlorverbindung unter Mitwirkung von Wärme und Sonnenlicht weiter mit Chlor behandelt wird, so entsteht der schon von Regnault dargestellte *Hexachlormethyläther*, $O(CCl_3)_2$. Dieser ist eine dicke, farblose Flüssigkeit von äufserst heftigem, erstickendem Geruch und brennendem Geschmack. Er hat bei 18,2° das spec. Gew. 1,538, siedet bei 98° und zersetzt sich dabei zum Theil (?) in Kohlenoxychlorid und Kohlenstofftetrachlorid ($C_2Cl_6O = COCl_2 + CCl_4$). Seine Dampfdichte entspricht daher nur der halben Formel; gefunden 4,73 im Hofmann'schen Apparate bei 100° statt 8,75 berechnet. — Auf *Methylal*, $CH_2(OCH_3)_2$, wirkt das Chlor noch heftiger als auf Monochlormethyläther ein; auch hier mufs die Reaction durch Anwendung eines Lichtschirmes und gelegentliche Abkühlung des Ballons gemäfsigt werden. Die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure zersetzt einen Theil des Methylals unter Entwickelung von Methyl-

chlorid. Nach einigen Stunden unterbricht man die Einleitung von Chlor und gewinnt nun durch Destillation und geeignete Reinigung der Flüssigkeit das *Monochlormethylal*, $CH_3O.CH_2.OCH_2Cl$. Dieses ist eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack; sie raucht an der Luft; die Dämpfe greifen die Augen heftig an. Das Chlormethylal hat bei 12,8° das spec. Gew. 1,3053; in einer Kältemischung wird es nicht fest; es siedet bei 95°. Die Dampfdichte, bei 100° im Hofmann'schen Apparate bestimmt, entspricht der Theorie. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wenn sie einige Stunden lang mit Wasser am Rückflufskühler erhitzt wird, so zersetzt sie sich vollständig in Chlorwasserstoff und Methylaldehyd; Ameisensäure wird dabei nicht gebildet. Daraus folgt, dafs das Chlor nur Methylwasserstoff vertreten hat; die isomere Verbindung $CHCl(OCH_3)_2$ müfste bei der Zersetzung Ameisensäure und Methylalkohol geben. Durch Behandlung des Chlormethylals mit methylalkoholischer Lösung von Natriummethylat wurde statt des erwarteten bimethoxylirten Methyläthers, $O(CH_2OCH_3)_2$, nur Methylal erhalten, etwa nach der Gleichung $CH_3O.CH_2.OCH_2Cl + NaOCH_3 + 2HOCH_3 = 2CH_2(OCH_3)_2 + NaCl + H_2O$. — *Symmetrisches Dichlormethylal*, $CH_2(OCH_2Cl)_2$, entsteht, wenn die einfach chlorirte Verbindung im directen Sonnenlicht und unter Erwärmen weiter mit Chlor behandelt wird. Dichlormethylal ist eine farblose, klebrige, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Es hat bei 15,9° das spec. Gew. 1,4803, siedet bei 127°, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Seine Dampfdichte unter niedrigem Druck bei 100° entspricht der Formel. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr liefert es nur Salzsäure und Methylaldehyd als Zersetzungsproducte; daraus folgt die angenommene Constitutionsformel, da die isomeren Verbindungen auch Ameisensäure und Methylalkohol geben müfsten. *O. H.*

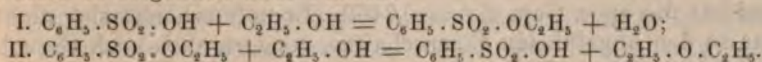
E. Krafft. Ueber ein Verfahren zur Darstellung des Aethyläthers und seiner Homologen vermittelst aromatischer Sulfosäuren [1]). — Die aromatischen Sulfosäuren verhalten sich beim Erwärmen mit Alkoholen ganz so wie die Schwefelsäure, so dafs Williamson's Theorie der *Aetherbildung* [2]) ohne weiteres auf die *Sulfosäuren* übertragen werden kann. Wird z. B. Benzolsulfo-

[1]) Ber. 26, 2829—2833. — [2]) JB. f. 1851, S. 511.

säure mit Aethylalkohol erwärmt, so entstehen *Aethyläther* und Wasser in folgenden zwei Phasen:



I. $C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + H_2O$;



II. $C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.O.C_2H_5$.

Die Sulfosäure geht zunächst in den Aethylester über, wird aber durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Alkohol wieder zurückgebildet. Die Anwendung der Sulfosäuren statt der Schwefelsäure zur fabrikmäfsigen Darstellung des Aethers [1]) ist in zweierlei Hinsicht zu empfehlen. Einmal wirken die Sulfosäuren nicht oxydirend auf den Alkohol, verunreinigen also das Product nicht mit Schwefeldioxyd. Sodann geben sie das entstandene Wasser leichter wieder ab als die Schwefelsäure, so dafs es andauernd ohne Unterbrechung des Processes oder Erneuerung der Säure mit dem Aether zugleich abdestillirt werden kann. Die Darstellung des Aethyläthers mittelst Sulfosäuren kann im Laboratorium mit dem für den Schwefelsäureprocefs gewöhnlich benutzten Apparat oder mit einem ähnlichen, im Original beschriebenen ausgeführt werden. Aufser der schon erwähnten *Benzolsulfosäure* lassen sich *Benzoldisulfosäure*, *Para-Toluolsulfosäure*, *β-Naphtalinsulfosäure* und alle anderen, durch ihre Beständigkeit und ihre sonstigen Eigenschaften hierzu geeigneten Sulfosäuren oder ihre Ester verwenden. Bei einzelnen Sulfosäuren hat man nur einem Verlust derselben in geeigneter Weise vorzubeugen, welcher dadurch entsteht, dafs die überhitzten Dämpfe Sulfosäureester mitreifsen. Unter günstigen Bedingungen vermag man dann mit einer bestimmten Menge Sulfosäure ihr mehrtausendfaches Gewicht Alkohol in Aether überzuführen. — Wenn reiner Holzgeist in eine auf etwa 140 bis 150° erhitzte Sulfosäure fliefst, so entweicht *Methyläther* in regelmäfsigem Strome. Aus Normalpropylalkohol wurde mit Benzolsulfosäure bei 125° *Dipropyläther* in beliebiger Menge und in völlig reinem Zustande gewonnen, aus Isobutylalkohol bei 120° *Diisobutyläther*. Besonders vortheilhaft ist die Sulfosäuremethode für die Darstellung *gemischter Aether*, welche mit Schwefelsäure häufig nicht zu erhalten sind. Läfst man eine Mischung von Propylalkohol mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Methylalkohol zwei- bis dreimal durch eine 8 cm hohe Schicht β-Naphtalinsulfosäure bei einer Temperatur von 125° der siedenden Mischung hindurchgehen, dann sind die Alkohole ätherificirt. Durch fractionirte Destillation trennt man den *Methylpropyläther* von gasförmigem Dimethyläther und höher siedendem Dipropyl-

[1]) Patentbeschreibung Ber. 26, Ref. 653.

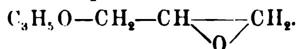
äther. Der bisher nur schwer zugängliche *Methylpropyläther*[1]) siedet in reinem Zustande unter 752 mm Druck bei 36,6 bis 37,4° und hat das spec. Gew. $d_0{}^0 = 0{,}7460$. Er unterscheidet sich nicht nur in den angeführten Eigenschaften, sondern auch nach Geruch und Löslichkeit in Wasser von dem isomeren Aethyläther äufserst wenig. *O. H.*

F. Krafft und A. Roos. Aetherdarstellung, D. R.-P. Nr. 69115[2]). — Erhitzt man Benzolsulfochlorid mit Alkohol, so erhält man den Aethylester der Benzolsulfosäure. Bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol jedoch wird der Ester zersetzt unter Bildung von Aethyläther und freier Sulfosäure, die von Neuem sich esterificirt und verseift wird. Man läfst also nur zu der auf etwa 145° erhitzten Sulfosäure Alkohol zufliefsen; im Destillat erhält man dann aufser unzersetztem Alkohol und Wasser Aethyläther. *Ldt.*

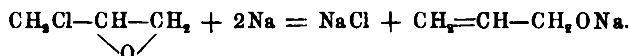
Kishner. Wirkung von Natrium auf Epichlorhydrin[3]). — Bei dieser Reaction erhielten Hübner und Müller[4]) vor längerer Zeit einen flüssigen, bei 218 bis 225° siedenden *Hexinglycol*, $C_6H_{12}O_2$. Claus und Stein[5]), sowie Hanriot[6]) legten der Verbindung die Formel $C_6H_{10}O_2$ bei und betrachteten sie als das Anhydrid eines viersäurigen Alkohols (*Diallyldioxyd*). Bigot[7]) bekam eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 152 bis 153°, welche er als isomer, jedoch gleich constituirt mit dem Diallyldioxyd von Przybytek[8]) betrachtete. Verfasser liefs Epichlorhydrin tropfenweise und unter Eiswasserkühlung auf in Aether vertheiltes Natrium fliefsen. Um ein chlorfreies Product zu erhalten, wurden auf 2 Mol. Epichlorhydrin 6 Atome Natrium angewandt und gut umgeschüttelt. Es schied sich eine gelbe Masse, Gemenge von Chlornatrium mit einem Natriumalkoholat, aus. Nach 12 Stunden wurde das überschüssige Natrium mit verdünntem Alkohol oxydirt, hierauf viel Wasser zugefügt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die abgehobene ätherische Schicht, über entwässertem Glaubersalz und etwas geschmolzener Pottasche getrocknet, wurde nach dem Abdestilliren des Aethers fractionirt.

---

[1]) JB. f. 1869, S. 359; f. 1887, S. 82; f. 1891, S. 1345. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 546. — [3]) Chem. Centr. 64, I, 384—385 (Auszug); Ber. 25, Ref. 506—507. — [4]) JB. f. 1870, S. 474. — [5]) JB. f. 1877, S. 525. — [6]) JB. f. 1879, S. 498. — [7]) JB. f. 1891, S. 1333. — [8]) JB. f. 1885, S. 1205. Da Bigot viel weniger Natrium verwandte als Kishner, so ist seine Verbindung $C_6H_{10}O_2$ vom Siedep. 153° wahrscheinlich *Allylglycidäther*,


$C_3H_5O-CH_2-CH\underset{O}{\diagdown\!\!-\!\!\diagup}CH_2$.

Zuerst ging *Allylalkohol* über, dessen Auftreten Claus schon beobachtet hatte; dann destillirte der gröfste Theil bei 200 bis 230°. Hieraus liefs sich durch wiederholte Destillation eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$ gewinnen, welche bei 225 bis 227° siedet und die specifischen Gewichte $d_0^0 = 0{,}9972$ und $d_0^{15,5} = 0{,}9835$ besitzt. Die Molekulargröfse wurde nach Raoult bestimmt. Die Verbindung ist ungesättigt; sie vereinigt sich energisch mit Brom. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht nur Isopropyljodid. Natrium reagirt unter Wasserstoffentwickelung auf die Verbindung. Mit Acetylchlorid entsteht der Essigsäureester, $C_9H_{15}O_3(C_2H_3O)$. Als erstes Einwirkungsproduct von Natrium auf Epichlorhydrin tritt offenbar Natriumallylat auf:



$$CH_2Cl-CH-CH_2 + 2Na = NaCl + CH_2=CH-CH_2ONa.$$

Es lag nun die Vermuthung nahe, dafs die Verbindung $C_9H_{16}O_3$ durch Reaction von Natriumallylat auf Epichlorhydrin entstehe. Da nach Reboul[1]) Natriumäthylat mit Epichlorhydrin den Diäthyläther des Glycerins liefert, so war bei der Einwirkung von Natriumallylat der *Glycerindiallyläther* zu erwarten, $C_3H_5OCl + 2NaOC_3H_5 = C_3H_5(OC_3H_5)_2ONa + NaCl$. Diese Annahme wurde durch einen directen Versuch bestätigt; der erhaltene Aether erwies sich mit obiger Verbindung identisch. Mit Brom vereinigt er sich zu einem öligen Bromid, $C_9H_{16}Br_4O_3$, *Tetrabromdipropylglycerinäther*. Der *Essigsäureester*, $C_3H_5(OC_3H_5)_2(OC_2H_3O)$, hat das spec. Gew. $d_0^{20} = 1{,}0045$ und siedet bei 240 bis 243°. Beim Aufbewahren geht der Aether in eine polymere Form über. *O. H.*

Theodor Richard Krüger. Ueber Aetherschwefelsäuren secundärer Alkohole[2]). — Verfasser ist es gelungen, die Aetherschwefelsäure des Aethylpropylcarbinols, also eines secundären Alkohols, darzustellen, indem er den Alkohol, der durch Reduction des Aethylpropylketons erhalten war, mit Schwefelsäure, beide in Kältemischung gekühlt, vermischte und dann einige Zeit auf 40 bis 50° erwärmte. Aus der Lösung wurde dann nach Entfernung der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat und der Kohlenwasserstoffe durch geringe Destillation das Baryumsalz der Aetherschwefelsäure in weifsen Nadeln erhalten, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das Salz ist wenig beständig und

[1]) JB. f. 1860, S. 465. — [2]) Ber. 26, 1203—1204.

zersetzt sich beim Zusatz von Salzsäure und Destillation. Das äthylpropylätherschwefelsaure Strychnin aus dem oben beschriebenen Salze und Strychninsulfat bildet monokline Tafeln, die leicht in Wasser löslich und ebenfalls zersetzlich sind. Ein Morphinsalz war zu unbeständig und zerfliefslich, um analysirt werden zu können. *Ldt.*

A. Meldrum. Eine Methode zur Conservirung des Spiritus aetheris nitrosi[1]). — Auf Grund zahlreicher Versuche empfiehlt der Verfasser zur Conservirung des officinellen Salpeteräthers einen Zusatz von 10 Volumproc. Glycerin[2]). *O. H.*

J. W. Thomson. Laboratoriumsnotiz über Aethylnitritlösungen[3]). — Verfasser bestätigt die Angaben von Meldrum, hält jedoch bei einer Lösung von reinem Aethylnitrit in absolutem Alkohol einen Zusatz von 5 Proc. Glycerin für ausreichend. In der Discussion sagt Cowie[3]), das Glycerin wirke wohl bis zu einem gewissen Grade durch Einschmieren des Stöpsels, wodurch Verlust von Aethylnitrit durch Verdunstung vermieden werde. *O. H.*

P. Gerald Sanford. Die Fabrikation von Nitroglycerin[4]). — Die Salpetersäure mufs mindestens 70 Proc. HNO_3 enthalten, der Gehalt an Stickoxyden darf 1 Proc. nicht übersteigen, Sulfate und Chloride dürfen nicht darin sein. Die Analyse derselben mufs acidimetrisch und durch Titration mit Permanganat ausgeführt werden. Die Schwefelsäure mufs 96,5 bis 97 Proc. H_2SO_4 enthalten und möglichst rein sein. Das Glycerin darf nach Verdünnung mit Wasser auf das Doppelte beim Einleiten von Stickstoffdioxyd keinen Niederschlag oder Ausscheidung von Fettsäure geben. Sein specifisches Gewicht bei 15° mufs mindestens 1,261 betragen; Kalk und Chlor dürfen gar nicht, Arsen, Schwefelsäure etc. höchstens in Spuren zugegen sein. Beim ruhigen Verdampfen in einer Platinschale bei 160° dürfen nicht mehr als 0,25 Proc. anorganischer und organischer Rückstand bleiben. Im Original sind noch die einzelnen Manipulationen bei der Fabrikation des Nitroglycerins und der Verarbeitung der Abfallsäure beschrieben. *O. H.*

---

[1]) Pharm. J. Trans. 52, 697—699. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, S. 1403. — [3]) Pharm. J. Trans. 52, 699—700. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 183, 343—344, nach J. anal. and appl. Chem. 7, 224—229.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

M. Rubner. Ueber das Vorkommen der Mercaptane[1]). — Zum qualitativen Nachweise der Mercaptane wurden die Isatinschwefelsäure und die Bleiacetatlösung angewendet. Quantitativ wurde Mercaptan mittelst Bleiacetat, unter Berücksichtigung seiner Löslichkeit in diesem Reagens, bestimmt. In den Organtheilen, Eiweifs, Eigelb, Pepton, Leim, wurde mehr oder weniger Mercaptan gefunden. Viele pflanzliche Nahrungsmittel geben bereits beim Kochen nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch Mercaptan. So wurden wägbare Mengen von Mercaptan beim Kochen von Teltower Rübchen, Rosenkohl, Blumenkohl, Wirsing, Blaukraut, Spuren davon vom Spargel, gar kein Mercaptan von gelben Rüben, Kohlrüben, Sellerie, Zwiebeln, Petersilie, Raunen entwickelt. Harn erwies sich nach dem Genufs der zuerst aufgeführten pflanzlichen Nahrungsmittel als mercaptanhaltig. *Wr.*

E. Baumann und G. Walter[2]) veröffentlichten eine Untersuchung über verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelactone, um nachzuweisen, dafs die Stuffer'sche Regel[3]) über die Verseifbarkeit der Sulfone ebensowohl bei Sulfonen mit offenen Kohlenstoffketten, als auch bei Sulfonen mit ringförmiger Bindung Gültigkeit hat. Das *Trimethylendisulfon*, $CH_2(-SO_2-CH_2-SO_2-CH_2)$, stellten sie durch Condensation von Aethylenmercaptan mit Formaldehyd und alkoholischer Salzsäure und Oxydation des hier gebildeten Aethylenmercaptals des Formaldehyds dar. Dasselbe krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche abgeschnittene Ecken zeigen, bei 204 bis 205° schmelzen, sich schwer in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, leicht in heifsem Wasser lösen, aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser wieder ausgefällt und in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat nicht verändert werden. Beim Einleiten von Chlor in die erwärmte wässerige Lösung des Sulfons entsteht eine *Chlorverbindung*, $CCl_2(-SO_2-CH_2-SO_2-CH_2)$, welche farblose, breite, spiefsige, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser nicht lösliche, bei 222 bis 223° unter Zersetzung schmel-

[1]) Hyg. Rundsch. 3, 525; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 536. — [2]) Ber. 26, 1124—1139. — [3]) JB. f. 1890, S. 1967 ff.

zende Krystalle bildet. Die analoge *Bromverbindung*, $CBr_2(-SO_2-CH_2-SO_2-CH_2)$, ist eine voluminöse, krystallinische, unter Zersetzung bei 271° schmelzende Masse. Durch Erwärmen mit Barytwasser wird das Trimethylendisulfon zu dem *Baryumsalz der Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure*, $(C_3H_7S_2O_5)_2Ba$, verseift, welches eine krystallinische, an der Luft zerfliefsliche Masse darstellt, aus welcher mittelst verdünnter Schwefelsäure die freie *Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure*, $CH_2OHCH_2SO_2CH_2SO_2H$, in Gestalt eines Syrups gewonnen wird. Das *Kaliumsalz*, $C_3H_7S_2O_5K$, stellt eine ebenfalls in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol nicht lösliche Krystallmasse dar. Beim Erwärmen der freien Säure und ebenso beim Kochen des Baryumsalzes tritt Zersetzung ein unter Bildung von *Oxäthylmethylsulfon*, $CH_2OHCH_2SO_2CH_3$, welches als farblose, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche, bei 20,5° schmelzende Krystallmasse erhalten wird und bei der Oxydation mit Chromsäuremischung die in Wasser sehr leicht lösliche *Methylsulfoessigsäure*, $CH_3SO_2CH_2COOH$, liefert, deren *Baryumsalz* in kleinen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Prismen oder flachen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen das in grofsen Tafeln krystallisirende, bei 109° schmelzende und bei 235° siedende *Methylsulfon*, $(CH_3)_2SO_2$, liefert. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung der Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure verwandelt sich dieselbe in das *Oxäthylsulfonmethylensulfinsäurelacton*, $CH_2(-SO-O-CH_2, SO_2CH_2)$, welches aus Wasser in vierseitigen, der Würfelform sehr nahe kommenden Prismen, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, bei 164° schmilzt, in Aether unlöslich ist, durch Aetzalkalien und Sodalösung sehr leicht, unter Bildung der gleichen Producte wie bei der Verseifung des Trimethylensulfons, verseift und durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu dem *Oxäthylsulfonmethylensulfosäurelacton*, $CH_2(-SO_2-O-CH_2, -SO_2-CH_2)$, oxydirt wird. Dasselbe stellt sechsseitige Prismen dar mit schräg abgestutzten oder pyramidalen Enden, schmilzt bei 206 bis 207°, ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform und wird durch Alkalien leicht und schnell verseift. Das durch Oxydation des Diäthylendisulfids in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat dargestellte *Diäthylendisulfon* [1]) wird durch Erhitzen mit Barytwasser zu dem

[1]) JB. f. 1887, S. 1861 ff.

Baryumsalz der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure, $(CH_2OHCH_2SO_2CH_2CH_2SO_2)Ba$, verseift, welches farblose Krystallnadeln bildet und die Eigenschaft besitzt, durch Kochen der concentrirten, wässerigen, neutralen Lösung wieder zum Theil in Diäthylendisulfon und Baryumhydroxyd gespalten zu werden. Das *Kupfersalz* wird in blauen Krystallen erhalten. Die durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnene *Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure*, $CH_2OHCH_2SO_2CH_2CH_2SO_2H$, stellt einen stark sauren Syrup dar, welcher sich beim Stehen in der Kälte oder Erhitzen auf dem Wasserbade in das *Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton*, $(CH_2\text{–}SO\text{–}OCH_2)(CH_2SO_2\text{–}CH_2)$, verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in feinen, in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol in der Hitze löslichen, in der Kälte, sowie auch in Aether nicht löslichen, unter Gasentwickelung bei 220 bis 222° schmelzenden Nadeln. Durch Barytwasser wird es schon in der Kälte zu dem *Oxäthylsulfonäthylensulfosäurelacton*, $(CH_2SO_2\text{–}O\text{–}CH_2)(CH_2SO_2\text{–}CH_2)$, verseift, welches kleine Nadeln oder sechsseitige Blättchen darstellt, sich leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol und nur spurenweise in Aether löst und unter Zersetzung bei 255 bis 256° schmilzt. Das *Baryumsalz* der einen stark sauren Syrup darstellenden *Oxäthylsulfonäthylensulfosäure*, $CH_2OHCH_2SO_2CH_2CH_2SO_3H$, bildet sich beim Lösen des Lactons in Barytwasser und ist ein pulveriger, in Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag. Das *Kaliumsalz*, $C_4H_9S_2O_6K$, wird in dünnen, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen erhalten. Das *Silbersalz*, $C_4H_9S_2O_6Ag$, ist ein weifser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Schliefslich wurde die Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure noch durch längeres Kochen mit Barytwasser zu Aethylenglycol und *Aethylendisulfinsäure* verseift, deren Baryumsalz ein krystallinisches, in Wasser ziemlich leicht lösliches und mit Salzsäure und Zink den charakteristischen Geruch von Aethylenmercaptan entwickelndes Pulver darstellt. Neben dieser Verseifung verläuft noch eine zweite Spaltung, wobei die Sulfonsulfinsäure in *Oxäthylsulfinsäure* zerlegt wird, welche mit dem bei der Verseifung gebildeten Aethylenglycol *Diäthylenoxydsulfon*, $O(\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}, \text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–})SO_2$, bildet, das in langgestreckten, in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol sehr leicht, in Chloroform leicht, in Aether schwer löslichen, bei 130° schmelzenden und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigenden Prismen erhalten wird. *Wt.*

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

J. Passy. Forme périodique du pouvoir odorant dans la série grasse[1]. — Es wurde an den Gliedern der Fettsäurereihe ermittelt, welche Mengen derselben noch durch den Geruch wahrgenommen werden; dabei ergab sich in Millionsteln von Grammen für:

1. Ameisensäure	25	8. Caprylsäure	0,05
2. Essigsäure	5	9. Nonylsäure	0,02
3. Propionsäure	0,05	10. Caprinsäure	0,05
4. Buttersäure	0,001	11. —	—
5. Valeriansäure	0,01	12. Laurinsäure	0,1
6. Capronsäure	0,04	13. —	—
7. Oenanthsäure	0,3	14. Myristinsäure . .	geruchlos

Diese Zahlen lassen sich in drei Reihen ordnen: Die erste Reihe enthält die Glieder 1 bis 7; vom 1. bis zum 4. Glied steigt, vom 4. bis zum 7. Glied vermindert sich die Stärke des Geruchs. Die zweite Reihe verhält sich analog der ersten, die dritte Reihe, welche das 14. Glied enthält, umfafst geruchlose Säuren. Die Ursache dafür, dafs die höheren Säuren geruchlos sind, liegt nicht am Mangel der Flüchtigkeit, aber beim Aufsteigen in der Reihe nimmt man wahr, dafs die Geruchsintensität sich fort und fort vermindert; eine gewisse Grenze der Intensität mufs aber überschritten sein, damit wir den Geruch wahrnehmen können; wir vermögen ja auch nicht, alle Schwingungen mit dem Gehör wahrzunehmen, und wir vermögen auch nicht, die ultrarothen und ultravioletten Strahlen zu sehen. *Ld.*

A. Simonini[2]. Ueber den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen (II. Abhandlung)[3]. — Die Reaction von *Jod auf die Silbersalze fetter Säuren* wurde noch bei denen der Buttersäure und Palmitinsäure durchgeführt. Aus ersterem wurde *Buttersäurepropylester* erhalten (Siedep. 142 bis 144°), aus letzterem *Palmitinsäurepentadecylester* (vom Schmelzp. 57°) und durch dessen Verseifung *Pentadecylalkohol*, $C_{15}H_{32}O$, welcher bei 45 bis 46° schmolz. Die nähere Untersuchung der Reaction zeigte, dafs sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wenn man letztere nicht über 50° steigert, bei einem *Zwischenproduct* von der Formel RCO-O-COR, AgOJ stehen bleibt, das sich neben Jod-

[1]) Compt. rend. 116, 1007—1010. — [2]) Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 59—70; Monatsh. Chem. 14, 81—92. — [3]) Monatsh. Chem. 13, I, 320.

silber nach der Gleichung $6\,RCOOAg + 6\,J = 3\,AgJ + 3(RCO-O-COR, AgOJ)$ bildet. Dasselbe enthält jedoch kein fertig gebildetes Säureanhydrid und wird daher besser als $J\begin{cases}OCOR\\COR\\OAg\end{cases}$ aufgefafst. Beim Erhitzen dieser Verbindung entsteht Kohlensäure, Jodsilber und der Ester: $RCOOR + CO_2 + AgJ$; bei der Behandlung mit Wasser Säure, Jodsilber und jodsaures Silber: $3\,JO_2Ag(COR)_2 + 3\,H_2O = 6\,RCOOH + 2\,AgJ + AgJO_3$; bei der Reduction durch Reductionsmittel, die keinen Wasserstoff entwickeln, wie Phosphor, das Säureanhydrid und Jodsilber: $JO_2Ag(COR)_2-O = RCO-O-COR + AgJ$. Bei der *Capronsäure* gelang die Isolirung des gegen Feuchtigkeit aufserordentlich empfindlichen Zwischenproductes, indem die Zersetzung ihres Silbersalzes durch Jod in sorgfältig getrocknetem Petroläther vom Siedep. 80 bis 90° ausgeführt wurde und zwar dieses Mal bei einer Temperatur von 80°. Die von dem Jodsilber getrennte Lösung schied beim Erkalten das Zwischenproduct $JO_2Ag(COC_5H_{11})_2$ in asbestartigen Krystallen aus, die durch Waschen mit niedrig siedendem Petroläther gereinigt und im trockenen Luftstrome getrocknet werden konnten. Sie gaben bei der Zersetzung mit Wasser die der obigen Gleichung entsprechenden Quantitäten von Jodsilber, Silberjodat und Capronsäure. *S.*

E. J. Maumené. Sur la préparation du formiate d'argent[1]. — Verfasser theilt die Ergebnisse eines Versuches, das Silbersalz der Ameisensäure darzustellen, mit. Er hat hierbei gefunden, dafs die Umsetzung zwischen Natriumformiat und Silbernitrat keineswegs glatt verläuft, und dafs es nicht möglich ist, auf diesem Wege ein reines Silberformiat zu erhalten. *Ht.*

J. Walter. Zur Kenntnifs des Orthoameisensäureäthylesters[2]. — Durch die Synthese des Hexamethylparaleukanilins mittelst Orthoameisensäureester von O. Fischer und Körner[3]) wurde Verfasser veranlafst zu prüfen, ob sich der Ester nicht auch ohne Natrium vortheilhaft gewinnen liefse. In der That wurden durch Einwirkung einer Lösung von 200 g Aetznatron in 300 g Wasser auf eine Mischung von 150 g Chloroform und 200 g Alkohol 30 g Orthoameisensäureester vom Siedep. 140 bis 150° erhalten. Andere Versuche unter abgeänderten Bedingungen gaben ein weniger günstiges Resultat, insbesondere wurde mit alkoholischem Natron,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 580—584. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 231—235. — [3]) JB. f. 1884, S. 771.

sowie mit Aetzkalk kein Ester erhalten. Eine Condensation des Orthoameisensäureesters mit Diphenylamin gelang nicht, wohl aber mit Methyldiphenylamin, als 25 g desselben mit 8 g Orthoester und 25 g Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Später wurden noch 25 g Chlorzink zugesetzt und die Masse zwei Tage lang unter Umrühren erwärmt. Das Product wurde mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht, der beim Abkühlen erstarrende Rückstand noch mit alkoholischem Natron, dann mit Wasser aufgekocht, um das freie Trimethyltriphenylparaleukanilin zu erhalten. Dieses betrug nach Abscheidung des unveränderten Methyldiphenylamins 12 g; es wurde an der Luft und durch Chloranil nur langsam oxydirt (gebläut), schnell dagegen in Eisessiglösung durch Bleisuperoxyd. *S.*

G. Buchner. Zur Kenntnifs des rectificirten Holzessigs [1]. — Rectificirter Holzessig entfärbt Kaliumpermanganat sofort. Verfasser hat gefunden, dafs der stark reducirende Körper hier das Kreosot ist. Die Probe bei rectificirtem Holzessig mit Kaliumpermanganat ist daher eine annähernde Bestimmung des Kreosot- (bezw. Guajacol- und Kreosol-)gehaltes desselben. *Ht.*

Higgin. Verfahren zur Gewinnung von Natriumacetat aus den Mutterlaugen und Abfällen der Aufarbeitung von Esparto oder Alfa [2]. (Franz. Pat. Nr. 221481 vom 25. August 1892.) — Die Mutterlaugen und Abfälle der Aufarbeitung von Esparto oder Alfa (bei der Papierfabrikation) werden zur Trockne gebracht und auf 400° erhitzt. Aus der kohligen Masse zieht Wasser *Natriumacetat* aus; der Rückstand kann durch Glühen auf Soda verarbeitet werden. *Sd.*

Th. Salzer. Verhalten von Ferriacetatlösung gegen Schwefelsäure [3]. — Während verdünnte basische Ferriacetatlösung bei tropfenweisem Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure klar bleibt, wird sie trübe, sobald man verdünnte Schwefelsäure zutropft. Der Niederschlag giebt beim Erwärmen seiner Lösung in Salzsäure mit Weingeist keinen Essigester und ist daher wohl basisches Ferrisulfat, frei von Acetat. Näher untersucht wurde derselbe nicht. *S.*

A. Hutchinson und W. Pollard. Note on Lead Tetraacetate [4]. — Löst man Mennige in heifsem Eisessig, so erhält man beim Abkühlen farblose Krystalle, die durch Wasser in Blei-

[1]) Chemikerzeit. 17, 1319. — [2]) Monit. scientif. [4]. 7, 86. — [3]) Chem. Centr. 64. I, 925; Pharm. Centr.-H. 34, 191. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 63, 1136—1137.

superoxyd und Essigsäure zersetzt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Dieselbe Verbindung wurde schon 1851 von Jacquelain dargestellt und ihr die Formel PbO_2, $3(C_2H_3O_2)$ beigelegt. Die Krystalle schmelzen bei 175° und zersetzen sich bei wenig höherer Temperatur. Sie lösen sich in Salzsäure und scheinen Bleitetrachlorid zu bilden. Propionsäure und Mennige geben Bleitetrapropionat. *Ht.*

Th. W. Richards und H. Grover Shaw[1]) haben die Untersuchung des Ersteren[2]) über Cupriammoniumdoppelsalze fortgesetzt. Sie erhielten das schon früher (l. c.) beschriebene *Cupriammoniumacetobromid*, $Cu(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$, durch Schütteln von 5 g Kupferbromid mit 10 ccm Alkohol und dem gleichen Volum gesättigten Ammoniakwassers, bis alles Kupfer in Cupriammoniumbromid umgewandelt ist, und Lösen des hellblauen Niederschlages durch Zusatz von 60 bis 70 ccm Alkohol und 16 ccm Eisessig. Beim Verdunsten der so erhaltenen Lösung scheidet sich das *Cupriammoniumacetobromid* in grofsen, glänzenden, tiefblauen, anscheinend dem monoklinen System angehörenden Krystallen aus. Dasselbe ist in reinem Alkohol nur sehr schwer löslich, wird durch Wasser in Kupferoxydhydrat, Ammoniumacetat und Bromammonium zersetzt und löst sich am besten in einer concentrirten wässerigen, mehr oder weniger Alkohol enthaltenden Lösung von Ammoniumacetat und Bromammonium. Durch Säuren, wie auch durch Alkalien wird es zersetzt. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,134. *Ammon - Cupriammoniumacetochlorid*, $Cu(NH_3)_3ClC_2H_3O_2$, wurde auf Zusatz von Alkohol zu einem Gemisch von Kupfer, Chlor, Eisessig und Ammoniak im Ueberschufs in glänzenden, blauen Schuppen gewonnen, welche an der Luft langsam Ammoniak und Wasser verlieren und durch Wasser zersetzt werden. Eine dieser analoge Bromverbindung scheint auch zu existiren. Beim Behandeln von Kupferchlorid mit Ammoniak im Ueberschufs, Zusatz von Eisessig und Alkohol entstand nicht die der oben beschriebenen Bromverbindung correspondirende, sondern eine von den Verfassern *complexes Cupriammoniumacetochlorid*, $[Cu(NH_3)_2ClC_2H_3O_2]_2 . 3NH_4C_2H_3O_2 . 7H_2O$, genannte Verbindung, welche grofse, glänzende, blaue Krystalle mit einem Stich ins Violette bildet, sich ohne anscheinende Zersetzung in ganz wenig Wasser löst, beim Behandeln aber mit gröfseren Mengen Wassers zersetzt wird. Beim Stehen an der

---

[1]) Amer. Chem. J. 15, 642. — [2]) JB. f. 1890, S. 593; f. 1892, S. 2096; Ber. 25, 1492.

Luft verliert sie schnell Wasser und Ammoniumacetat, wobei sie in ein hellgrünes Pulver übergeht. Beim Stehen über kaustischem Kali im Exsiccator verwandelt sie sich rasch in ein hellviolettes Pulver, und nähert sich die Zusammensetzung dieses Pulvers sehr der des einfachen Cupriammoniumacetochlorids. Eine vollständige Umwandlung der complexen Verbindung in dasselbe wurde aber nicht erreicht. *Cupriammoniumformobromid*, $Cu(NH_3)_2BrCHO_2$, wurde in analoger Weise wie die Acetoverbindung, unter Anwendung von Ameisensäure an Stelle des Eisessigs, in kurzen, tiefblauen Nadeln erhalten und auch eine analoge, Chlor an Stelle des Brom enthaltende Verbindung gewonnen. Beim Krystallisiren concentrirter Lösungen annähernd äquivalenter Mengen von Kupferchlorid und Ammoniumacetat unter Zusatz von Alkohol schied sich *Kupferammoniumacetochlorid*, $CuCl_2 . 2NH_4C_2H_3O_2$, in hellgrünen, fast würfelförmigen Krystallen aus. Nachdem schon früher von Richards[1]) nachgewiesen war, dafs die eine von Rammelsberg[2]) als hellblaues Pulver beschriebene Verbindung von Ammoniak mit Kupferbromid nicht die Formel $CuBr_2 . 5NH_3$, welche jener ihr zuschreibt, sondern die Formel $CuBr_2 . 6NH_3$ besitzt, wurde auch die zweite von Rammelsberg beschriebene Verbindung von Ammoniak und Kupferbromid darzustellen versucht, welche nach jenem aus dunkelgrünen Krystallen bestehen und die Formel $CuBr_2 . 3NH_3$ besitzen soll. An ihrer Stelle wurde aber stets eine als *Tetrammontricupriammoniumbromid*, $3Cu(NH_3)_2Br_2 . 4NH_3$, bezeichnete Verbindung in tief indigoblauen, fast schwarzen Krystallen erhalten. Am besten erhält man diese Verbindung, wenn man ein Gemisch von Kupferbromid, Alkohol und gerade so viel wässerigem Ammoniak, als nöthig ist, um alles Kupfer in Lösung zu halten, vorsichtig mit concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt. Nachdem die zur Neutralisation des Ammoniaks genügende Menge Säure zugesetzt ist, beginnen die in Alkohol fast unlöslichen Krystalle sich zu bilden. Beim Liegen an der Luft verlieren die Krystalle im feuchten Zustande rasch Ammoniak, im trockenen Zustande sind sie beständiger. Beim vorsichtigen Erwärmen auf 160° verwandeln sie sich in eine olivengrüne Verbindung von der Formel $Cu(NH_3)_2Br_2$. Möglicher Weise bestanden Rammelsberg's grüne Krystalle aus diesen indigoblauen Krystallen, welche oberflächlich etwas Ammoniak verloren hatten. *Wt.*

S. Tanatar. Ueber die beiden Modificationen der Mono-

---

[1]) JB. f. 1890, S. 593. — [2]) Poggendorff's Ann. 55, 246.

chloressigsäure[1]). — Die gewöhnliche Monochloressigsäure schmilzt bei 63°; kühlt man sie aber nach starkem Erhitzen langsam ab, so entsteht die unbeständige Modification derselben, die in Uebereinstimmung mit den Angaben Tollen's bei 52° schmilzt. Sie geht durch Impfung, aber auch ohne äufserlich wahrnehmbare Ursache plötzlich in die beständige Form über, wobei 0,656 Cal. pro Grammmolekül frei werden. Länger als zwei Tage konnte sie nicht aufbewahrt werden. Die Lösungswärme in Wasser beträgt bei der stabilen Form — 3,47 Cal., bei der labilen 2,76 Cal. In Benzollösung scheint der Chloressigsäure zufolge ihres kryoskopischen Verhaltens die verdoppelte Formel $(CH_2Cl.CO_2H)_2$ zuzukommen. *Ht.*

J. H. Kastle und B. C. Keiser. Ueber die Zersetzung der Salze von Monochloressigsäure und Monobromessigsäure[2]). — In Fortführung der von Kastle[3]) angefangenen Untersuchungen bereiteten die Verfasser das *Kalium-*, *Natrium-* und das *Ammoniumsalz* der Chloressigsäure durch Vereinigung äquivalenter Mengen der Basen und Säure in absolut alkoholischer Lösung bei 0°. Kalium- und Natriumsalz werden als wasserfreie, perlglänzende, sich seifig anfühlende krystallinische Niederschläge erhalten. Das ebenfalls wasserfreie Ammoniumsalz scheidet sich in zarten, weifsen Nadeln aus. Das *Magnesiumsalz*, $Mg(C_2H_2ClO_2)_2 + 2H_2O$, wurde aus Magnesia und concentrirter wässeriger Lösung der Säure durch Abdunsten der Lösung unter einer Glocke in einem Strome trockener Luft erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Das auf ähnliche Weise aus Calciumcarbonat bereitete *Calciumsalz*, $Ca(C_2H_2ClO_2)_2 + H_2O$, krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Das *Strontiumsalz*, $Sr(C_2H_2ClO_2)_2$, wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol als wasserfreier, weifser krystallinischer Niederschlag gefällt. Dieses und das Baryumsalz[4]) sind am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten, erwiesen sich aber wegen ihrer geringeren Löslichkeit für vorliegende Untersuchung als nicht geeignet. Bei Zimmertemperatur von 20 bis 25° zersetzt sich das Kaliumsalz in wässeriger Lösung nur langsam, bei 100° jedoch sehr rasch. Mit steigender Verdünnung nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kalium- oder Natriumsalzes sehr erheblich ab. Wenn z. B. ein Milligrammmolekül des Kaliumsalzes in 0,09 ccm Wasser zwei Stunden lang auf 100° erhitzt wird,

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 1892, I, S. 694—698; Ref.: Ber. **26**, 381. — [2]) Amer. Chem. J. **15**, 471—493. — [3]) Daselbst **14**, 586; Auszug: Chem. Centr. **64**, 1, 295. — [4]) JB. f. 1857, S. 349.

so zersetzen sich 75 Proc., in 0,9 ccm Wasser nur 32 Proc., in 9 ccm Wasser 14 Proc. und in 90 ccm Wasser 9,5 Proc. des Salzes. Hier scheint indessen die Grenze dieses Einflusses erreicht zu sein und eine noch weitere Verdünnung keine Abnahme des Zersetzungsgrades mehr zu bewirken. Bis zur Zersetzung von etwa 50 Proc. des vorhandenen Salzes läfst sich der zeitliche Verlauf der Reaction ziemlich genau durch die Wilhelmy'sche Formel $4343 . KT = log \frac{a}{a-x}$ darstellen. Bei weitergehender Zersetzung macht sich der Einflufs der Verdünnung durch sehr erhebliche Abnahme von K bemerkbar. Die Constanten der Zersetzungsgeschwindigkeit von Normal-, ein Drittel- und ein Zehntel-Normallösung des Kaliumchloracetates sind annähernd umgekehrt proportional den Affinitätscoëfficienten der freien Chloressigsäure bei denselben Verdünnungen. Wenn äquivalente Mengen der oben angeführten verschiedenen Salze der Monochloressigsäure in gleicher Wassermenge gelöst und gleich lange auf die nämliche Temperatur erhitzt werden, so ist der Zersetzungsbetrag bei allen gleich grofs; der Zersetzungsgrad ist also unabhängig von der Natur des Metalles, wenn man von solchen absieht, welche unlösliche Chloride geben. Freie Glycolsäure beschleunigt die Zersetzung des chloressigsauren Kaliums ein wenig; in gleichem Sinne wirken andere Säuren, die schwächer sind als die Chloressigsäure, während stärkere Säuren die Zersetzung verlangsamen. Chlorkalium bewirkt eine geringe Beschleunigung der Zersetzung. *Bromessigsaures Natrium*, $NaC_2H_2BrO_2$, wurde durch Neutralisation einer gesättigten Sodalösung mit reiner Bromessigsäure und Ausfällen mit Alkohol in weifsen, schimmernden Blättchen erhalten, welche nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei sind, sich leicht und mit neutraler Reaction in kaltem Wasser lösen und mit Silbernitrat keine Trübung geben. Beim Erhitzen des Salzes in wässeriger Lösung scheidet sich Glycolid aus. Die Zersetzung des bromessigsauren Natriums geht sehr rasch vor sich; die Coëfficienten der Reactionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Verdünnungen sind denen der entsprechenden Lösungen von Kaliumchloracetat ungefähr proportional, aber 20mal so grofs. Glycolsäure beschleunigt die Zersetzung ein wenig und scheinbar unabhängig von der Verdünnung. — Zum Schlufs folgt auf Ostwald's Kritik[1]) von Kastle's Ansichten[2]) eine

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 431. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 295; Am. Chem. J. **14**, 586—597.

Erwiderung, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs. *O. H.*

Karl Elbs. Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure [1]. — Die elektrolytische Zersetzung von trichloressigsaurem Zink oder Natrium liefert in befriedigender Ausbeute einen in Sommerwärme unbeständigen Körper, dessen qualitative Untersuchung andeutet, dafs er in naher Beziehung zum Trichlormethylalkohol steht. Dem Schmelzpunkte nach konnte es Trichloressigsäuretrichlormethylester, $CCl_3COOCCl_3$, sein, worüber weitere Untersuchungen Aufschlufs ergeben sollen. *Ab.*

C. Engler und M. Steude. Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur [2]. — Erhitzt man Trichloressigsäure im zugeschmolzenen Rohre allmählich ansteigend auf 300°, so zersetzt sie sich unter Bildung von Trichloracetylchlorid und gasförmigen Producten im Sinne folgender Gleichung: $2 CCl_3 . CO_2H = CCl_3 . COCl + CO_2 + CO + 2 HCl$. Ein Zerfall in Kohlensäure und Chloroform findet nicht statt. *Ht.*

R. Anschütz und William Orren Emery. Ueber den Perchlorameisensäureäthyläther und den Perchloressigsäuremethyläther [3]. — Cloëz [4], der diese beiden Verbindungen untersuchte, glaubte sowohl auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften als ihres chemischen Verhaltens annehmen zu müssen, dafs sie identisch sind. Die Verfasser haben die beiden Aether in reinem Zustande dargestellt und ihre physikalischen Eigenschaften bestimmt. Sie gelangten hierbei zu folgenden Ergebnissen:

	Perchloressigsäuremethylester, $CCl_3 . CO_2 . CCl_3$	Perchlorameisensäureäthylester, $Cl . CO_2 . CCl_2 . CCl_3$
Schmelzpunkt	34°	26—27°
Siedep. 733 mm Druck	191—192°	209—210°
„ 10 „ „	73—74°	83—84°
Specifisches Gewicht	1,67331	1,73702

Die beiden Verbindungen zeigen also nicht unbedeutende Verschiedenheit der Eigenschaften. *Ht.*

Angelo Angeli. Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure und Trijodessigsäure [5]. — Wird Malonsäure in eine

[1] J. pr. Chem. (N. F.) 47, 104. — [2] Ber. 26, 1443—1444. — [3] Ann. Chem. 273, 56—63. — [4] Ann. chim. phys. [3] 17, 297. — [5] Ber. 26, 595—597.

siedende wässerige Lösung von Jodsäure eingetragen und die Lösung sich selbst überlassen, so scheiden sich Krystalle von *Trijodessigsäure* aus. Sie bildet hochgelbe Blättchen, die bei 150° unter Gasentwickelung schmelzen. Sie wird äufserst leicht zersetzt. Durch schwaches Erwärmen mit Essigsäure wird sie in Jodoform und Kohlensäure gespalten. In der Mutterlauge der Trijodessigsäure befindet sich Dijodessigsäure (Schmelzp. 110°). Verfasser nimmt an, dafs bei der Reaction zunächst Dijodmalonsäure gebildet wird, die dann theilweise in Dijodessigsäure, theilweise durch weitere Einwirkung der Jodsäure in Trijodessigsäure zerfällt. *Ht.*

C. Moureu. Action du chlorure d'acryle sur les alcools et les phénols[1]). — Wenn Acrylchlorid auf Alkohole einwirkt, so bilden sich nicht Acrylsäureester, sondern der freigemachte Chlorwasserstoff addirt sich zu der entstandenen Verbindung unter Bildung von Estern der β-Chlorpropionsäure. Die Reaction ist um so auffallender, als das Acrylchlorid selbst Chlorwassertoff nicht addirt. Der *β-Chlorpropionsäuremethylester*, $CH_2Cl . CH_2 . CO_2CH_3$, siedet bei 148°, der *Aethylester* bei 162°, der *Propylester* bei 179 bis 181° und der *Isobutylester* bei 191 bis 193°. Auf Phenol wirkt Acrylchlorid ein unter Bildung einer Verbindung, die unter 3 mm Druck bei 154 bis 157° siedet und die der Phenolester der β-Chlorpropionsäure zu sein scheint. *Ht.*

G. Lepercq. Sur la réaction du brompropionate d'éthyle et du nitrite de sodium[2]). — Wird Aethylbrompropionat mit absolutem Alkohol und Natriumnitrit gelinde erwärmt, so entwickelt sich die Kohlensäure, Stickstoff, Stickstoffdioxyd und ein brennbares Gas. Nach Abdampfen der Lösung krystallisirt eine Verbindung $C_5H_9NO_3$ aus, die identisch mit dem von Meyer und Züblin[3]) dargestellten *Aethylester der Nitrosopropionsäure*, $CH_3 . C(NOH) . CO_2C_2H_5$, zu sein scheint. Sie schmilzt wie diese bei 94°, siedet aber bei 213°, während die genannten Forscher 233° als Siedepunkt des Esters angeben. Das Silbersalz der dem Ester entsprechenden Säure besitzt die für nitrosopropionsaures Silber angegebenen Eigenschaften. Nach Angabe von Gutknecht[4]) soll der Ester bei Oxydation mit Kaliumpermanganat Aethylnitrolsäure liefern. Verfasser konnte die Bildung dieser Verbindung nicht sicher nachweisen. *Ht.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 415—417. — [2]) Daselbst, S. 630—632. — [3]) JB. f. 1878, S. 426. — [4]) JB. f. 1880, S. 773.

A. Deszáthy[1]). Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Baryum und Calcium[2]). — Die Bestimmungen geschahen nach der Methode von Raupenstrauch (Combination der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode). Der angewendete Apparat gestattete, die anderthalb bis zwei Stunden bei constanter Temperatur geschüttelten Salzlösungen auch bei derselben Temperatur zu filtriren. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabellen und Curven wiedergegeben, aus denen die von 100 Thln. Wasser gelöste Menge wasserfreien Salzes zu ersehen ist, doch gelten die Bestimmungen eigentlich für die wasserhaltigen Salze, weil diese es sind, welche den am Boden liegenden Körper darstellen. Das *Baryumbutyrat*, $(C_4H_7O_2)_2Ba.2H_2O$, zeigt ein Löslichkeitsminimum bei 40°. Von 0 bis 40° beträgt die Löslichkeit (d. h. die von 100 Thln. Wasser gelöste Menge wasserfreien Salzes): $L = 37{,}42 - 0{,}088903\,t + 0{,}0012226\,t^2$, von 40 bis 82°: $L = 35{,}86 + 0{,}0259649\,(t - 40) + 0{,}0032707\,(t - 40)^2$. Das *Calciumbutyrat*, $(C_4H_7O_2)_2Ca.H_2O$, zeigt bei ungefähr 70° ein Löslichkeitsminimum. Von 0 bis 64° ist $L = 20{,}31 - 0{,}135004\,t + 0{,}0008985\,t^2$. Bei höherer Temperatur steigt die Löslichkeit wieder; zwei bei 118 resp. 127° ausgeführte Bestimmungen[3]) ergaben 18,12 resp. 19,83 (bei 64° 15,35). Die kryoskopischen Punkte beider Salze liegen bei — 12°. *S.*

J. Tripier. De la préparation des acides caproïque et hexylique normaux[4]). — Die Oxydation des Ricinusöles mit Salpetersäure giebt nur eine geringe Ausbeute (10 Proc.) an flüchtigen Säuren. Viel vortheilhafter ist die Anwendung von ver-

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **102**, IIb, 236—245; Monatsh. Chem. **14**, 245—254. — [2]) Die Prüfung der angewendeten Buttersäure auf ihre Reinheit geschah in der Weise, dafs 100 g mit Kali neutralisirt, dann nach Zusatz von 2 Proc. der äquivalenten Menge Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction des Destillates destillirt, alsdann 96 Proc. der berechneten Menge Schwefelsäure zugesetzt und abermals abdestillirt, endlich der Rückstand, der noch 2 g Buttersäure enthielt, mit Schwefelsäure destillirt wurde. Aus dem ersten und dritten Destillat wurde das Silbersalz dargestellt; es enthielt 55,35 resp. 55,38 Proc. Silber (für Buttersäure berechnet 55,38). Die Säure war demnach rein. — [3]) Die Ausführung geschah nach Étard's Methode, die auch für analoge Fälle empfohlen wird, d. h. durch Beobachtung der Temperatur, bei welcher die für niedere Temperatur gesättigte Lösung noch vorhandenes festes Salz eben löste. Im vorliegenden Falle dienten dazu zwei bei 17 resp. 3° gesättigte Lösungen (deren Gehalt bekannt war), welche in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt wurden; die in beiden Röhren beim Erwärmen ausgeschiedenen Krystalle lösten sich bei 118 resp. 127° wieder auf. — [4]) Compt. rend. **117**, 282—284. In der Ueberschrift müfste es statt hexylique heptylique heifsen.

dünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. Man bringt in eine Retorte von 20 Liter Inhalt ein Gemisch von 2 Liter Salpetersäure[1], 1/4 Liter Schwefelsäure und 2 Liter Wasser und fügt dazu 1 Liter Ricinusöl, erwärmt bis zum beginnenden Schäumen, unterbricht dann das Erhitzen und erneuert es nach dem Aufhören des Schäumens. Das Aufbrausen kann noch ein zweites Mal stattfinden. Alsdann destillirt man mit starkem Feuer ab; die ersten beiden Liter des Destillates enthalten zwei Drittel der sich überhaupt bildenden flüchtigen Säuren. Die Ausbeute an flüchtigen Säuren beträgt etwa 25 Proc. des Ricinusöles; sie bestehen zu etwa einem Viertel aus Capronsäure (Siedep. 206°) und zu etwa drei Vierteln aus normaler Heptylsäure (Siedep. 220°), welche durch fractionirte Destillation leicht zu trennen und von einer kleinen Menge Heptylsäurenitril begleitet sind, welche durch Destillation des alkalisch gemachten Destillates mit Wasserdampf zu isoliren ist. Die Ausbeute an nicht flüchtigen zweibasischen Säuren beträgt etwa 50 Proc. des Oeles. *S.*

H. Landau. Ueber die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Baryums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Baryums[2]. — Die Bestimmungen geschahen in derselben Weise wie die von Stiafsny[3] und Deszáthy[4] ausgeführten, weshalb hier nur die aus denselben abgeleiteten Formeln angeführt werden. 1. *Oenanthylsaures Silber.* $L = 0{,}063475 + 0{,}00188089\,t + 0{,}000001303\,t^2 + 0{,}00000006429\,t^3$. 2. *Oenanthylsaures Baryum*[5]. Für $t = 1{,}6°$ bis $t = 30{,}7°$: $L = 1{,}7602 + 0{,}00340552\,(t - 1{,}6) - 0{,}0000040143\,(t - 1{,}6)^2$. Für $t = 30{,}7°$ bis $t = 83{,}5°$: $L = 1{,}6577 + 0{,}00609193\,(t - 30{,}7) + 0{,}000168803\,(t - 30{,}7)^2$. 3. *Oenanthylsaures Calcium*[6], $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Für $t = 2°$ bis $t = 15{,}8°$: $L = 0{,}88986 - 0{,}0033093\,(t - 2) - 0{,}00031334\,(t - 2)^2$. Für $t = 15{,}8°$ bis $t = 41°$: $L = 0{,}7849 - 0{,}00034732\,(t - 15{,}8) + 0{,}000017719\,(t - 15{,}8)^2$. Für $t = 41°$ bis $t = 76°$: $L = 0{,}7874 + 0{,}004943\,(t - 41) - 0{,}00006826\,(t - 41)^2$. 4. *Trimethylessigsaures Baryum*, $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5\,H_2O$. $L = 34{,}2546 - 0{,}0356536\,(t - 2) - 0{,}00251518\,(t - 2)^2 + 0{,}00047568\,(t - 2)^3$. 5. *Trimethylessigsaures Calcium*, $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5\,H_2O$. Für $t = 1°$ bis $t = 37{,}3°$: $L = 7{,}2424 - 0{,}0517276\,(t - 1) + 0{,}00077773\,(t - 1)^2$.

---

1) Die Stärke der Salpetersäure ist nicht angegeben, so dafs die Vorschrift sehr unvollkommen ist. — 2) Monatsh. Chem. **14**, 707—717. — 3) JB. f. 1892, S. 1805. — 4) Dieser JB., S. 689. — 5) Frühere Bestimmungen: Grimshaw u. Schorlemmer, JB. f. 1873, S. 610; Mehlis, JB. f. 1877, S. 720; Lieben und Janecek, JB. f. 1877, S. 721. — 6) Vgl. JB. f. 1873, S. 610; f. 1877, S. 721.

Für $t = 37{,}3^0$ bis $t = 78{,}5^0$: $L = 6{,}3894 + 0{,}0177155\,(t - 37{,}3) + 0{,}00013074\,(t - 37{,}3)^2$. Beigegebene Curventafeln veranschaulichen die Löslichkeit. *S.*

Robert Groenke. Zwei neue Heptylsäuren: Methylisobutylessigsäure und Aethylisopropylessigsäure [1]). — Durch Einführung von Isobutyl in Malonsäureester wurde Isobutylmalonsäureester [2]) bereitet; dieser lieferte bei weiterer Behandlung mit Natriumalkoholat und Methyljodid den *Methylisobutylmalonsäureäthylester*, $CH_3, C_4H_9C:(CO_2C_2H_5)_2$, als farbloses Oel von intensivem Obstgeruch und dem Siedepunkte 226° unter 764 mm Druck. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gab er *Methylisobutylmalonsäure*, $CH_3, C_4H_9C:(CO_2H)_2$, welche aus concentrirter, trockener ätherischer Lösung durch Ausfällen mit Ligroin rein erhalten wird. Aus siedendem Toluol krystallisirt sie in weifsen Blättchen, die bei 117,2° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, kochendem Toluol, schwerer in kaltem Toluol, sehr schwer in Ligroin lösen. *Kaliumsalz*, $K_2C_8H_{12}O_4$, *Natriumsalz*, $Na_2C_8H_{12}O_4$, *Magnesiumsalz*, $MgC_8H_{12}O_4$, krystallisiren und lösen sich sehr leicht in Wasser. Das *Calciumsalz*, $CaC_8H_{12}O_4$, ist ein krystallinischer, weifser Niederschlag; das *Bleisalz*, $PbC_8H_{12}O_4$, löst sich in warmem Wasser schwerer als in kaltem; das grüne, krystallinische *Kupfersalz*, $CuC_8H_{12}O_4$, löst sich schon in kaltem Wasser; das *Silbersalz*, $Ag_2C_8H_{12}O_4$, schwärzt sich leicht am Lichte. Beim Erhitzen am Rückflufskühler auf 150 bis 170° geht die Methylisobutylmalonsäure in *Methylisobutylessigsäure*, $(CH_3)_2{=}CH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, über, eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9389 bei 21° und dem Siedepunkte 210 bis 211° unter 769,2 mm Druck. Die *Salze* mit den Alkalien und der Magnesia sind krystallinisch und sehr leicht löslich. Calcium- und Bleisalz sind krystallinische Niederschläge. Das grüne Kupfersalz löst sich in kaltem Wasser und fällt beim Erwärmen oder Eindunsten krystallinisch aus. Sämmtliche Salze waren nach dem Trocknen bei 70° wasserfrei. — Der *Aethylisopropylmalonsäureäthylester*, $C_2H_5.C_3H_7C:(CO_2C_2H_5)_2$, riecht nach Erdbeeren, siedet unter 770 mm Druck bei 216° und hat bei 22° das spec. Gew. 0,986. Mit alkoholischem Kali erhält man daraus *Aethylisopropylmalonsäure*, $C_2H_5, C_3H_7C:(CO_2H)_2$. Diese krystallisirt sehr schwer, schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 82 bis 83° und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter als die Methylisobutylmalonsäure. Die *Salze* gleichen denen der isomeren Säure.

---

[1]) Inaug.-Dissert., Halle 1893. — [2]) JB. f. 1880, S. 786.

Beim Erhitzen auf 160° geht die Aethylisopropylmalonsäure unter Entwickelung von Kohlensäure in *Aethylisopropylessigsäure*, C_2H_5, $C_3H_7CH.CO_2H$, über, welche bei 20° das spec. Gew. 0,9415 besitzt und unter 768 mm Druck bei 177 bis 178° (?) siedet. Die *Salze* gleichen denen der isomeren Säure. *O. H.*

V. Kulisch. Ueber die Darstellung der Methyl-3-pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Baryum- und Silbersalzes[1]. — Zur Darstellung der Säure wurde Secundärbutylmalonsäure am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhitzt, dann destillirt (Siedep. 196 bis 198°). Um bei der Darstellung des erforderlichen Secundärbutylmalonsäureesters[2] eine möglichst günstige Ausbeute (33 Proc.) zu erhalten, erwies es sich am zweckmäfsigsten, die alkoholische Lösung des Natriumäthylats (Concentration 1 : 20) sehr langsam (je ein Tropfen in fünf Secunden) in die Mischung von Malonsäureester und secundärem Butyljodid — letzteres in geringem Ueberschufs — einzutropfen[3]) und nun erst die noch völlig klare Lösung am Rückflufskühler etwa sechs Stunden zu erwärmen, bis die Gasentwickelung (Butylen) nur noch schwach war. Dann wurde der Alkohol aus dem Salzbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, bis das Jodnatrium sich eben löste, der darauf schwimmende Ester abgehoben und fractionirt. Die Hauptmenge siedete bei 224 bis 225°. Nach der Verseifung mit Kalilauge wurde das Calciumsalz gefällt, ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Die mit Aether aufgenommene Butylmalonsäure wird zweckmäfsig aus Chloroform umkrystallisirt, da beigemischte Malonsäure in Chloroform unlöslich ist. Bei 76° schmelzende Tafeln. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach dem von Raupenstrauch beschriebenen Verfahren und mit dem von Deszáthy[4]) angegebenen Filtrirapparat ausgeführt. Das *Calciumsalz* der *Methyl-3-pentansäure*, $[CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COO]_2Ca + 3H_2O$, wurde aus der Säure durch Digestion mit Wasser und Carbonat und zweimaliges Umkrystallisiren aus ausgekochtem Wasser gewonnen. Es enthält, auch mit 80° heifsem Wasser geschüttelt, $3H_2O$. Löslichkeit $L = 12,642 + 0,31185(t - 1) - 0,00383(t - 1)^2$ [5]). — Das *Baryumsalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3,5H_2O$, ist sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen, da es an der Oberfläche der Lösung eine gummiartige Haut absetzt. Durch an-

[1]) Monatsh. Chem. 14, 559—572. — [2]) Vgl. Romburgh, JB. f. 1887, S. 1793. — [3]) Ein dazu geeigneter Apparat ist abgebildet und beschrieben. — [4]) Dieser JB., S. 689. — [5]) *L* bedeutet die in 100 Thln. Wasser lösliche Menge des Salzes.

haltendes Kratzen mit einem Glasstabe ist die Krystallisation zu erzielen. $L = 11{,}711 - 0{,}33372\,t + 0{,}00464\,t^2$. Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}O_2Ag$, wurde durch Fällung als weifses, amorphes Pulver erhalten. Die Löslichkeitsbestimmungen sind nur mit sehr kleinen Mengen ausgeführt und daher nicht so genau wie die der beiden anderen Salze. $L = 0{,}8803 - 0{,}00287\,t + 0{,}000066\,t^2$. Eine Curventafel über die Löslichkeit ist beigegeben. *S.*

J. Horbaczewski. Analyse zweier seltener Harnsteine[1]. — 1. *Fettconcrement.* Zur Untersuchung gelangten fünf Harnsteine, die auffallend leicht waren, zusammen 0,5 g wogen, knetbar und graubraun gefärbt waren. Nach der Extraction mit Aether blieben nur graue, dünne Hülsen zurück. 12,5 Proc. der Substanz wurde in Aether gelöst. Die Zusammensetzung der Steine war folgende: Wasser 2,5 Proc.; anorganische Stoffe 0,8 Proc., darunter CaO, MgO, Fe_2O_3, CO_2 und P_2O_5; organische Stoffe in Aether unlöslich 11,7 Proc., darunter unlösliche CaO- und MgO-Seifen, wahrscheinlich etwas Blut, Eiweifs oder Mucin; organische Stoffe in Aether löslich 85,0 Proc., darunter: freie Fettsäuren 51,5 Proc. (Stearin-, Palmitin- und wahrscheinlich Myristinsäure), Fette 33,5 Proc., Spuren von Cholesterin. 2. *Cholesterinconcrement.* Verfasser hat die Hälfte eines grofsen, 25,4 g wiegenden Cholesterinsteines analysirt. Die Zusammensetzung des Steines war folgende: Wasser 3,76 Proc.; anorganische Salze 0,55 Proc., darunter CaO, CO_2, P_2O_5; organische Stoffe 95,99 Proc. (darunter Eiweifs, Gallenfarbstoffe), davon: Cholesterin 95,87 Proc., in Aether unlösliche organische Stoffe 0,15 Proc. *Wr.*

Talanwzew. Zur Geschichte der Behensäure[2]. — Verfasser hält den von Goldschmidt für die Behensäure angegebenen Schmelzpunkt 75,5° für theoretisch unmöglich, da die Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, bei 75° schmilzt. Erukasäure läfst sich mit Trijodphosphor und Jodwasserstoff in Jodbehensäure überführen. Durch Zerlegen derselben mit alkoholischem Kali entsteht die Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. Nach verschiedentlichem Umkrystallisiren schmilzt dieselbe in der Capillare bei 84°, Erstarrungspunkt 79 bis 77°, bei unmittelbarem Eintauchen des Thermometers liegt der Schmelzpunkt bei 83°. Die Säure ist in Alkohol schwerer löslich als in Aether. Natrium-, Silber- und Zinksalz sind vom Verfasser dargestellt. *Bru.*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 18, 335—340. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 639; J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 502—504.

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Rudolph Fittig. Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren [1]. — Der Verfasser theilt hier die allgemeinen Resultate einer längeren, von ihm gemeinsam mit mehreren Schülern [2] ausgeführten Untersuchungsreihe mit und verweist bezüglich der Einzelheiten auf die spätere ausführliche Veröffentlichung. Die früher [3] schon gemachte Beobachtung, dafs *β-γ-ungesättigte* Säuren beim Kochen mit 10 proc. Natronlauge in *α-β-ungesättigte* Säuren übergehen, fand sich in allen untersuchten Fällen bestätigt. Die Umwandlung ist aber niemals vollständig. Neben der α-β-ungesättigten Säure entsteht durch Anlagerung von Wasser die *β-Hydroxysäure*, und zwischen dieser und den beiden ungesättigten Säuren stellt sich bei jedem Versuch ein von der Concentration der Natronlauge abhängiger Gleichgewichtszustand her. Die reinen Hydroxysäuren spalten nämlich beim Kochen mit Natronlauge wieder Wasser ab und gehen theilweise in die beiden ungesättigten, überwiegend in die α-β-ungesättigte Säure über. Die reinen α-β-ungesättigten Säuren ihrerseits verwandeln sich beim Kochen mit Natronlauge ziemlich leicht in β-Hydroxysäuren. Man mufs sonach zu dem nämlichen Gleichgewichtszustande kommen, gleichviel welche der drei Säuren man unter sonst gleichen Umständen mit Natronlauge kocht. Die α-β-ungesättigten Säuren unterscheiden sich von den β-γ-Isomeren durch einen viel höheren Schmelzpunkt, einen nahezu 10° höher liegenden Siedepunkt, sowie dadurch, dafs sie beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Lactone verwandelt werden. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium gehen die α-β-Säuren in beständige, zur Lactonbildung nicht befähigte *Dihydroxysäuren* über; mit Brom geben sie krystallisirende Additionsproducte, welche von denen der β-γ-Säuren verschieden sind. Mit Bromwasserstoff verbinden sie sich zu *β-Bromfettsäuren*, welche beim Kochen mit Wasser β-Hydroxysäure, ungesättigten Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Bromwasserstoff geben, aufserdem aber eine erhebliche Menge von α-β-ungesättigter Säure und eine kleinere Menge der isomeren β-γ-Säure. *Allylessigsäure* und *Allylmalonsäure*, also γ-δ-ungesättigte Säuren werden beim Kochen

[1] Ber. 26, 40—49. — [2] Als Mitarbeiter werden Baker, Feurer, Spenzer, Brooke, Langworthy und Burwell genannt. — [3] JB. f. 1891, S. 1906.

mit Natronlauge nicht verändert, obwohl hier die Möglichkeit der Bildung einer Methylgruppe [1]) gegeben wäre. — Die in gröfserer Zahl dargestellten Homologen der Ita-, Citra- und Mesaconsäure zeigen im Allgemeinen dieselben Verschiedenheiten wie die Anfangsglieder. Alle *Citraconsäuren* sind sehr leicht löslich in Wasser und schmelzen unter oder wenig über 100° unter Spaltung in Wasser und Anhydrid; bei den *Ita-* und *Mesaconsäuren* dagegen nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Die Itaconsäuren schmelzen nur unter gleichzeitiger Zersetzung, die Mesaconsäuren dagegen glatt und ohne Zersetzung, obgleich sie meistens den höchsten Schmelzpunkt besitzen. Im Gegensatz zu der Fumarsäure und Mesaconsäure sind die homologen Säuren durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die *Mesaconsäuren* haben sich als identisch erwiesen mit den von Demarçay [2]) als *Oxytetrinsäure*, *Oxypentinsäure* etc. beschriebenen Verbindungen. Die Umwandlung der Itaconsäuren in Citraconsäuren wird durch trockene Destillation bewirkt; dabei gehen aber immer ansehnliche Mengen des Itaconsäureanhydrids mit über, und letzteres wird zum Hauptproduct, wenn die Destillation unter sehr vermindertem Druck erfolgt. Die *Teraconsäure* (Dimethylitaconsäure) ist die einzige, welche bei der Destillation im Vacuum glatt und ausschliefslich ihr eigenes Anhydrid liefert; aber unter gewöhnlichem Druck giebt sie daneben auch Dimethylcitraconsäure-Anhydrid. Die Trennung der Citraconsäuren von den Itaconsäuren (und den anderen isomeren Säuren) läfst sich durch Destillation mit Wasser quantitativ ausführen. Alle Citraconsäuren spalten sich beim Kochen mit Wasser; ihre Anhydride destilliren mit dem Wasser über, während die anderen Säuren zurückbleiben. Eine Umwandlung der Citraconsäuren in die Itaconsäuren findet selbst bei mehrtägigem Kochen mit Wasser gar nicht oder nur spurenweise statt. — Etwas anders als die übrigen Itaconsäuren verhält sich die *Phenylitaconsäure*. Bei der trockenen Destillation, auch im Vacuum, zersetzt sie sich. Dagegen giebt sie beim Schmelzen, am besten im Vacuum, leicht Wasser ab und verwandelt sich in *Phenylitaconsäureanhydrid*, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, aber aus Chloroform umkrystallisirt werden kann und zwischen 163 und 166° unter Gelbfärbung schmilzt. Siedendes Wasser verwandelt es glatt in die Phenylitaconsäure zurück. Ohne tiefgreifende Zersetzung

---

[1]) Vgl. Faworsky, JB. f. 1891, S. 743. — [2]) JB. f. 1879, S. 625; vgl. auch JB. f. 1888, S. 1848; f. 1890, S. 1693; f. 1891, S. 1678.

läfst es sich nicht destilliren; aber beim jedesmaligen Schmelzen geht es zu einem geringen Theil in das isomere *Phenylcitraconsäureanhydrid* über, welches aus der rasch abgekühlten Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und durch Umkrystallisiren in farblosen Prismen erhalten werden kann, die schon bei 60° schmelzen und von warmem Wasser langsam in die in Wasser sehr leicht lösliche *Phenylcitraconsäure* verwandelt werden. Wenn das Phenylcitraconsäure-Anhydrid über seinen Schmelzpunkt auf 160 bis 165° erhitzt wird, so lagert es sich augenblicklich wieder fast vollständig in das isomere Itaconsäureanhydrid um. Bildung und Rückverwandlung finden annähernd bei derselben Temperatur statt, wodurch die Darstellung gröfserer Mengen von Phenylcitraconsäureanhydrid sehr erschwert wird. Gewöhnliches Citraconsäureanhydrid gab beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° und nachherigen Behandeln mit Wasser keine Itaconsäure. — Die Umwandlung der Citraconsäuren in *Mesaconsäuren* erfolgt am leichtesten mittelst wenig Brom am Lichte. Man löst die Citraconsäuren in *reinem* Chloroform ohne Anwendung von Wärme, fügt einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform hinzu und stellt das Gefäfs in helles zerstreutes Licht oder besser noch in directes Sonnenlicht. Die in Chloroform unlöslichen Mesaconsäuren scheiden sich alsbald aus. Wenn das Filtrat entfärbt ist, wird es abermals mit einigen Tropfen Bromlösung versetzt und ans Licht gestellt. Man erhält meist über 80 Procent vom Gewicht der angewandten Citraconsäuren an Mesaconsäuren, welche nach dem Waschen mit wenig Chloroform bromfrei und chemisch rein sind. Nur in einzelnen Fällen, wie bei der *Dimethylcitraconsäure*, findet die Abscheidung langsamer und in geringerem Mafse statt. Die eigentliche Citraconsäure ist in Chloroform schwerer löslich als ihre Homologen; man löst sie besser in wenig *reinem* Aether, versetzt die Lösung mit Chloroform und dann mit etwas Bromlösung. Im Dunkeln bildet sich keine Mesaconsäure, sondern nach längerer Zeit hauptsächlich *Citradibrombrenzweinsäure*. — Durch nascenten Wasserstoff mit Natriumamalgam werden die drei isomeren Glieder jeder Gruppe zu der nämlichen substituirten Bernsteinsäure reducirt. In den isomeren Gruppen addiren die Citraconsäuren am leichtesten, die Itaconsäuren am schwierigsten den Wasserstoff. — Durch Erhitzen mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und nachheriges Kochen mit Wasser werden die Itaconsäuren in die isomeren Lactonsäuren (*Paraconsäuren*), woraus sie entstanden sind, zurückverwandelt. Nur die *Isopropylitaconsäure* geht dabei

nicht in die ursprüngliche Isopropylparaconsäure, $(CH_3)_2=CH$ $-CH-CH(CO_2H)-CH_2$, vom Schmelzpunkt 69 bis 70°, sondern in
O——————CO
eine *isomere* Lactonsäure, wahrscheinlich $(CH_3)_2=C-CH_2-CH-CH_2$
O———CO
$-CO_2H$, vom Schmelzpunkt 141 bis 143° über. — Beim Kochen mit Natronlauge bleiben die homologen Itaconsäuren zum gröfsten Theil unverändert; in untergeordneter Menge gehen sie in die isomeren *Aticonsäuren* (s. unten) über. Die homologen Citraconsäuren verwandeln sich beim Kochen mit Natronlauge rasch, die Mesaconsäuren langsamer in homologe Itaconsäuren. Etwas anders verhalten sich die Anfangsglieder der Reihe [1]). Die Itaconsäure lagert sich nämlich beim Kochen mit Natronlauge grofsentheils, aber nicht vollständig, in Mesaconsäure um. Die Citraconsäure geht zunächst wie ihre Homologen in Itaconsäure über, und die Mesaconsäure verwandelt sich mit kochender Natronlauge partiell in Itaconsäure. Daraus folgt, dafs man bei hinreichend langem Kochen zu dem nämlichen Gleichgewichtszustande zwischen Ita- und Mesaconsäure gelangt, einerlei mit welcher der drei Säuren der Versuch ausgeführt wird. Wahrscheinlich werden auch Hydroxysäuren gebildet, die jedoch nicht isolirt werden konnten. *O. H.*

C. Moureu. Sur un nouveau mode de préparation de l'acide acrylique [2]). — Die jetzt befolgten Methoden zur Darstellung der Acrylsäure eignen sich nicht zum Bereiten gröfserer Quantitäten der Säure. Verfasser hat folgenden Weg eingeschlagen: Acrolein wird zuerst durch Chlorwasserstoff in β-Chlorpropionaldehyd und dieses mit Salpetersäure zu β-Chlorpropionsäure oxydirt. Die letztgenannte Säure wird durch längeres Kochen mit Sodalösung in Acrylsäure übergeführt. Aus 1000 g Acrolein wurde in dieser Weise 750 g reine Acrylsäure erhalten. Das *Acrylchlorid*, $CH_2:CH.COCl$, wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf acrylsaures Natrium dargestellt. Es ist ein die Augen stark angreifendes Oel, das bei 75 bis 76° siedet und die Dichte 1,14 besitzt. In Chloroformlösung nimmt es leicht Brom auf. Das *$\alpha\beta$-Dibrompropionylchlorid*, $CH_2Br.CHBr.COCl$, ist flüssig und siedet bei 191 bis 193°, hat bei 0° das spec. Gew. 2,181 und wird von Wasser leicht in α,β-Dibrompropionsäure verwandelt. *Ht.*

---

[1]) Vgl. Delisle, Ann. Chem. 269, 77. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 386—392.

C. Moureu. Anhydride acrylique [1]). — Das Acrylsäureanhydrid, aus Acrylchlorid und acrylsaurem Natrium erhalten, ist eine Flüssigkeit, die unter 35 mm Druck bei 97° siedet, das spec. Gew. 1,094 bei 0° besitzt und von Wasser äufserst leicht zersetzt wird. *Ht.*

H. Thomas. Sur des acides bromacryliques [2]). — Verfasser hat zwei isomere Bromacrylsäuren erhalten, von denen die eine bei 115° schmilzt und mit Bromwasserstoff eine bei 71° schmelzende Dibrompropionsäure giebt, die andere Bromacrylsäure schmilzt bei 53° und siedet bei 150°. *Bru.*

J. Kondakow. Ueber die Oxydation der β-Chlorcrotonsäuren mit Kaliumpermanganat [3]). — Bei vollständiger Oxydation mit einprocentiger Chamäleonlösung liefern β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure dieselben Producte, nämlich Essigsäure und Oxalsäure. Bei unvollständiger Oxydation entsteht aus beiden Säuren ein nicht flüchtiger, noch nicht näher untersuchter Körper von aldehydartiger Reaction, aber kein Aethylaldehyd. Die Resultate der Versuche stehen mit der Annahme geometrischer Isomerie nicht in Widerspruch. *O. H.*

Johannes Wislicenus. Ueber die Natur der Gemische von Angelicasäuredibromür und Tiglinsäuredibromür und die Ermittelung ihrer Zusammensetzung. Eine Antwort an Rudolph Fittig [4]). — Die Bemerkung Fittig's, dafs die vom Verfasser angewandte Ausschüttelungsmethode unsicher sei, weist Verfasser auf Grund der in den Tabellen verzeichneten Resultate zurück. Die vom Verfasser angewandte Methode kann selbstverständlich nur brauchbare oder wenigstens nur annäherungsweise richtige Resultate ergeben, und die Versuchsfehler müssen gröfser sein als bei einer Mineralanalyse. Dafs eventuelle Verunreinigungen der Mischungen von beiden Dibromüren die Resultate trügerisch beeinflufst haben könnten, widerlegt Verfasser durch die Uebereinstimmung der von ihm jedesmal angegebenen Summe der durch Berechnung der Titrirungsresultate ermittelten Dibromürmengen mit den durch directe Wägung gefundenen und den theoretischen Werthen. Im zweiten Theile wendet sich Verfasser gegen die Kritik Fittig's, welche Bezug nimmt auf die Bestimmung der Zusammensetzung der beiden von Fittig herstammenden Präparate, und weist darauf hin, dafs die Versuchs-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 413—415. — [2]) Daselbst, S. 215. — [3]) Ber. 26, Ref. 96; J. russ. phys.-chem. Ges. 24, I, 508—513. — [4]) Ann. Chem. 274, 99—119.

bedingungen, unter denen er sowie Fittig arbeitete, nicht die gleichen sein konnten. Verfasser hält es ferner für sehr unwahrscheinlich, dafs das Fittig'sche Rohproduct im Wesentlichen aus Tiglinsäuredibromid bestanden habe. Verfasser weist ferner darauf hin, dafs das Grenzverhältnifs, bei welchem ein Gemenge von festem Tiglinsäuredibromür und der öligen Wasserverbindung des Angelicasäuredibromürs noch als feste Masse erscheint, lediglich von der Innigkeit der Mischung abhängig ist. Die innigsten Gemische der beiden Dibromüre werden durch Zusammenschmelzen erhalten. Ist in einem solchen Gemische das Tiglinsäuredibromür vorherrschend (70 Proc.), so erhält man beim Erkalten eine gut zerreibbare weifse Masse, die, mit dem gleichen Gewichte Wasser behandelt, ein nicht zusammenbackendes Pulver liefert. Die Angaben von Fittig über die Gröfse der an reinem Tiglinsäuredibromür erzielten Ausbeuten bei der Verbindung von Angelicasäure mit Brom hält Verfasser für unzuverlässig. *Tr.*

Rudolph Fittig. Bemerkungen zu der Abhandlung von Joh. Wislicenus: „Ueber die Bromadditionsproducte der Angelicasäure und Tiglinsäure" (Ann. Chem. **272**, 1) [1]. — Die Abhandlung enthält nur polemisches. Verfasser kritisirt die von den seinigen [2]) differenten Resultate der Untersuchungen Wislicenus' über die Bromide der Angelicasäure und Tiglinsäure und will die Richtigkeit seiner eigenen Beobachtungen aufrecht halten. *Ht.*

P. Bruck. Ueber Tetrolsäuredijodid und Acetylendicarbonsäuredijodid [3]). — In Fortsetzung seiner früheren ähnlichen Untersuchungen [4]) hat der Verfasser nun auch Tetrolsäure mit Jod vereinigt [5]). Man erhitzt eine Lösung der Tetrolsäure in Chloroform mit der berechneten Menge Jod sechs bis acht Stunden lang in geschlossenem Rohr auf 100°, entfärbt die Lösung mit schwefliger Säure, verdunstet das Chloroform und krystallisirt den Rückstand zweimal aus siedendem Wasser um. Die so erhaltene *Bijodcrotonsäure*, $CH_3-CJ=CJ-CO_2H$, bildet farblose, aber sehr lichtempfindliche Nadeln, welche bei 125° schmelzen, sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser namentlich bei Zusatz von Mineralsäuren schwer lösen. Das *Silbersalz*, $AgC_4H_3J_2O_2$, bildet atlasglänzende Blättchen und wird am Licht gelb. Der mit Aethyljodid daraus dargestellte *Aethylester*, $C_4H_3J_2O_2, C_2H_5$, ist ein farbloses, nicht destillirbares Oel. *Bijod-*

[1]) Ann. Chem. **273**, 127—132. — [2]) Daselbst **259**, 1. — [3]) Ber. **26**, 843—848. — [4]) JB. f. 1891, S. 1681; Ber. **24**, 4118; Ber. **25**, 503. — [5]) *Sorbinsäure* verbindet sich nicht mit Jod, was gegen eine darin vorhandene dreifache Bindung spricht.

crotonsäureamid, $C_4H_3J_2O.NH_2$, durch Behandlung der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor und dann mit Ammoniakwasser bereitet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in verfilzten, glänzenden Nadeln, welche nach vorheriger Bräunung bei 175 bis 176° unter gänzlicher Zersetzung schmelzen. Wenn die Bijodcrotonsäure mit Wasser im Einschmelzrohr drei bis vier Stunden lang auf 130° erhitzt wird, so zersetzt sie sich unter Bildung von ***Kohlensäure***, ***Trijodpropylen***, ***Jodwasserstoff*** und ***Aceton***. Man kann annehmen, dafs zunächst Kohlendioxyd und Allylendijodid entstehen, von dem ein Theil 2 At. Jod, ein anderer 1 Mol. Jodwasserstoff verliert.

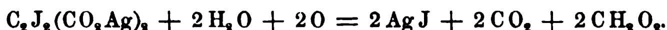


$$2\,CH_3{-}CJ{=}CHJ = CH_3{-}C{\equiv}CH + CH_3{-}C{\equiv}CJ + J_2 + HJ.$$
Allylendijodid — Allylen — Jodallylen

Das Jodallylen verbindet sich dann mit dem Jod zu Trijodpropylen, $CH_3{-}CJ{=}CJ_2$, das aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 64° krystallisirt [1]. Das Allylen aber vereinigt sich mit Wasser zu Aceton. Das bijodcrotonsaure Silber zersetzt sich beim Kochen mit Wasser schnell in Jodsilber, Kohlendioxyd und *Jodallylen*, $CH_3{-}C{\equiv}CJ$. Letzteres ist ein farbloses Oel, das die von Liebermann angegebenen Eigenschaften besitzt und sich mit Jod in Schwefelkohlenstoff zu dem erwähnten Trijodpropylen verbindet. — Ob das früher beschriebene *Acetylendicarbonsäuredijodid* Dijodfumarsäure oder Dijodmaleïnsäure ist, konnte durch Resubstitution des Jodes mittelst nascenten Wasserstoffs nicht ermittelt werden. Da aber eine Umlagerung in eine isomere Form ebenso wenig gelang wie die Darstellung eines Anhydrides, so mufs man die Verbindung vorläufig wohl als Dijodfumarsäure betrachten. *Dijodfumarsäuredimethylester*, $C_2J_2(CO_2CH_3)_2$, aus dem Silbersalz mit Methyljodid bereitet, krystallisirt aus wässeriger Essigsäure in stark glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 126°. Der *Diäthylester*, $C_2J_2(CO_2C_2H_5)_2$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 88,5°. Der *Diphenylester*, $C_2J_2(CO_2C_6H_5)_2$, wurde aus dem Säurechlorid und Natriumphenylat dargestellt; er krystallisirt aus wässerigem Alkohol in seideglänzenden, bei 127° schmelzenden Nädelchen. Durch Behandlung der Dijodfumarsäure mit Phosphorpentachlorid erhält man das *Chlorid*, $C_2J_2(COCl)_2$. Bei langsamem Verdunsten ihrer Lösung in Benzol bleibt die Verbindung in grammschweren, längsgestreiften, schiefwinkeligen Plättchen zurück, welche bei

[1] Vgl. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 135. 273.

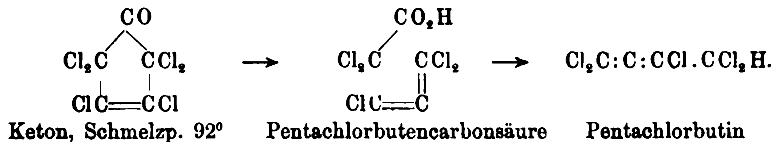
49° schmelzen. *Dijodfumarsäurediamid*, $C_2J_2(CONH_2)_2$, fällt beim Eintragen des Chlorids in kaltes Ammoniakwasser als farbloses, amorphes, unlösliches Pulver aus, das sich bei 210° unter Entwickelung von Joddampf zersetzt. Das *Dianilid*, $C_2J_2(CO.NH.C_6H_5)_2$, fällt beim Zusammengiefsen ätherischer Lösungen des Säurechlorids und Anilins in weifsen Flocken, welche durch Auswaschen mit heifsem Wasser von salzsaurem Anilin befreit werden. Durch Lösen in 500 Thln. kochenden Alkohols und Niederschlagen mit Wasser erhält man die Verbindung in mikroskopischen Nädelchen, welche sich bei 230° zersetzen, in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Benzol, Chloroform unlöslich sind. — Wenn *dijodfumarsaures Silber* trocken erhitzt wird, so verpufft es bei 140° unter Abscheidung von Jodsilber, Kohle und Entbindung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Jodsilber, Kohlendioxyd und Ameisensäure:



$$C_2J_2(CO_2Ag)_2 + 2H_2O + 2O = 2AgJ + 2CO_2 + 2CH_2O_2.$$

O. H.

Th. Zincke und Fr. Küster. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und o-Amidophenol. V.[1]). — Verfasser haben früher gezeigt, dafs bei Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenol ein Diketon, $C_6Cl_6O_2$, entsteht, das leicht in eine Oxysäure, $C_5Cl_6(OH)CO_2H$, und weiter in ein Keton, C_5Cl_6O, übergeführt werden kann. Dieses wird durch Alkali gespalten, wobei eine Säure, $C_4Cl_2CO_2H$, gebildet wird, die durch Reduction in eine ungesättigte Fettsäure umgewandelt wird. Bei der Oxysäure und dem Keton treten eigenthümliche Isomerien auf, die Verfasser durch die Annahme einer Verschiebung der doppelten Bindung im Pentacarbonidkern zu erklären versuchen. Die zwei isomeren Ketone schmelzen bei 31° und 92°. Das Verhalten der letztgenannten zu Alkali wurde jetzt genauer untersucht. Es entsteht hierbei eine Säure, $C_4Cl_5CO_2H$, die bei 97 bis 98° schmilzt und als *Pentachlorbutencarbonsäure* zu bezeichnen ist. Beim Erwärmen mit Wasser spaltet sie sich in Kohlensäure und *Pentachlorbutin*, C_4Cl_5H:



Keton, Schmelzp. 92° Pentachlorbutencarbonsäure Pentachlorbutin

[1]) Ber. 26, 2104—2117.

In geringerer Menge bildet sich aus dem genannten Keton auch die isomere, bei 127° schmelzende Säure[1]). — Das bei 102° schmelzende, früher beschriebene Keton C_5Cl_4BrO giebt entsprechend mit Natronlauge die *Tetrachlormonobrombutencarbonsäure*, $C_4Cl_4Br.CO_2H$, die bei 110° schmilzt und der bei 97 bis 98° schmelzenden Pentachlorcarbonsäure durchaus gleicht. Die Reduction dieser Säuren führt zu einer ungesättigten Säure, $C_4H_7.CO_2H$, die mit der aus dem bei 31° schmelzenden Keton, bezw. mit der bei 127° schmelzenden Pentachlorbutencarbonsäure identisch und als Aethylidenpropionsäure, $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$, und nicht, wie früher behauptet wurde, als Propylidenessigsäure anzusehen ist. *Ht.*

C. Gaertner[2]) berichtete über Pentamethencarbonsäuren. Er erhielt die *α-Oxypentamethencarbonsäure*, $C_5H_8(OH)COOH$, durch Behandeln von Ketopentamethen in ätherischer Lösung mit Cyankalium unter vorsichtigem Zusatz von rauchender Salzsäure. Dieselbe krystallisirt in schönen, farblosen, bei 103° schmelzenden, in Wasser, Aether und Alkohol leicht, in Petroläther nicht löslichen, oberhalb ihres Schmelzpunktes unverändert sublimirenden Nädelchen. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_3)_2Ca.6H_2O$, bildet feine, zu warzigen Gruppen vereinigte, an der Luft langsam verwitternde Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_6H_9O_3Ag$, scheidet sich in silberglänzenden, ziemlich beständigen Schüppchen ab. Das *Zinksalz*, $(C_6H_9O_3)_2Zn.2H_2O$, wurde in glänzenden, weifsen, in Wasser sehr schwer löslichen Schüppchen erhalten. Die *Pentamethencarbonsäure*, C_5H_9COOH, wurde einmal aus dem Nitril und dann auch aus der α-Oxysäure durch Reduction mit Jodwasserstoff dargestellt. Das durch Erhitzen von Pentamethenyljodür in einer Lösung von 80proc. Alkohol mit Cyankalium im geschlossenen Rohre auf 200° gewonnene Nitril siedet bei 170 bis 171° und wurde durch achtstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure in die Carbonsäure übergeführt. Beim Erhitzen der α-Oxysäure mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° wurde nicht die erwartete Pentamethencarbonsäure, sondern ein in nadelförmigen, bei 120° schmelzenden Prismen krystallisirender Körper von der Formel $C_6H_8O_2$ erhalten, dessen Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Reduction der α-Oxysäure zu Pentamethencarbonsäure gelang erst bei etwa fünfstündigem Erhitzen derselben (2 g) mit Jodwasserstoffsäure (10 g) vom spec. Gew. 1,7 und rothem

[1]) Ber. 23, 820. — [2]) Ann. Chem. 275, 333.

Phosphor (2 g) im geschlossenen Rohre auf 190 bis 195°. Die so gewonnene *Pentamethencarbonsäure* stellt ein farbloses, zwischen 214 und 215° siedendes, bei etwa —7° erstarrendes und bei —4 bis —3° wieder schmelzendes, in Wasser wenig lösliches Oel von unangenehm schweifsartigem Geruch dar. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca . 5 H_2O$, krystallisirt in langen Prismen. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ba . H_2O$, bildet harte, gut ausgebildete, monokline Prismen. Das *Silbersalz*, $C_6H_9O_2Ag$, endlich fällt in silberglänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schuppen aus. *Wt.*

E. Haworth und W. H. Perkin jun.[1]) veröffentlichten eine Synthese der Pentamethylencarbonsäure, der Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und der Azelaïnsäure. Sie erhielten bei der Einwirkung von Pentamethylendibromid, $Br(CH_2)_5Br$, welches nach den Angaben von Gustavson und Demjanoff[2]) dargestellt wurde, sich aber nicht als reines Pentamethylendibromid, sondern als mit Tetramethylendibromid, $Br-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Br$, verunreinigt erwies, auf Natriummalonsäureäther ein Product, welches sich durch fractionirte Destillation in zwei Hauptfractionen, eine unter 760 mm Druck bei 240 bis 250° siedende und eine zweite unter 50 mm Druck bei 270 bis 275° siedende Fraction, trennen liefs. Die erste unter 760 mm Druck bei 240 bis 250° siedende Fraction lieferte bei der Verseifung als Hauptproduct eine Säure von der Formel $C_7H_{10}O_4$, welche als *Pentamethylendicarbonsäure*, $CH_2[-CH_2-CH_2, -CH_2-C(COOH)_2]$, aufzufassen ist und bei der Einwirkung von Tetramethylendibromid auf Natriummalonsäureäther nach der Gleichung: $2 CHNa(COOC_2H_5) + CH_2Br-CH_2-CH_2-CH_2Br = CH_2[-CH_2-CH_2-CH_2-C(COOC_2H_5)] + CH_2(COOC_2H_5) + 2 NaBr$, entsteht. Sie schmilzt bei etwa 185° und zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung einer stark nach Valeriansäure riechenden, bei 214 bis 215° constant siedenden *Säure* von der Formel $C_6H_{10}O_2$, welche gegen Kaliumpermanganatlösung beständig und wahrscheinlich mit der von Wislicenus und Gaertner[3]) aus dem Ketopentamethylen dargestellten Pentamethencarbonsäure, $CH_2(-CH_2-CH_2, -CH_2-CH-COOH)$, identisch ist. Aus den Mutterlaugen der rohen Pentamethylendicarbonsäure gelang es, eine geringe Menge einer bei 231 bis 233° siedenden, in einer Kältemischung

---

[1]) Ber. 26, 2246—2250. — [2]) JB. f. 1889, S. 758. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

erstarrenden Säure von der Formel $C_7H_{12}O_2$ abzuscheiden, welche sich als identisch mit der von Aschan[1]) dargestellten ***Hexahydrobenzoësäure*** (***Hexamethylencarbonsäure***) erwies. Die unter 50 mm Druck bei 270 bis 275° siedende Fraction erwies sich als Heptantetracarbonsäureäther, welcher durch Einwirkung von 1 Mol. Pentamethylendibromid auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther nach der Gleichung: $2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2Br(CH_2)_3CH_2Br = (COOC_2H_5)_2CH(CH_2)_5CH(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr$ entsteht. Die bei der Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali entstehende Tetracarbonsäure liefert beim Erhitzen auf 220° eine aus Wasser in farblosen, bei 107° schmelzenden Blättchen krystallisirende Säure, welche sich als identisch mit der ***Azelaïnsäure***, $COOH(CH_2)_7COOH$, erwies. ***Wt.***

Rudolph Fittig. Ueber die Constitution der ungesättigten Säuren, welche durch Kochen mit Natronlauge aus den β-γ-ungesättigten Säuren entstehen[2]). — Um weitere Belege dafür zu erbringen, dafs die erwähnten Säuren wirklich α-β-ungesättigt und nicht etwa stereomere β-γ-ungesättigte Säuren sind, wurde die Säure, welche aus der *Aethylidenpropionsäure* durch Kochen mit Natronlauge entsteht, mit der *Propylidenessigsäure* von Komnenos[3]) verglichen und identisch befunden. Die letztgenannte Säure ist bisher nicht rein erhalten worden. Bei ihrer Darstellung aus Propylaldehyd und Malonsäure bilden sich stets auch ansehnliche Mengen von Aethylidenpropionsäure. Das Baryumsalz der α-β-Säure ist in Alkohol leicht, das der β-γ-Säure kaum löslich. Die β-γ-Säure kann aus dem ungelösten Salz rein erhalten werden. Die Säure aus dem gelösten Salz mufs aber mit Schwefelsäure erwärmt werden, um noch darin enthaltene β-γ-Säure in Valerolacton überzuführen. Erst wenn sie bei erneuter Behandlung mit Schwefelsäure kein Lacton mehr giebt, kann man sie als reine Propylidenessigsäure betrachten. Diese krystallisirt beim Abkühlen leicht und vollständig in grofsen Blättern oder Prismen und schmilzt erst zwischen +8 und 9° wieder. Sie verbindet sich mit Bromwasserstoff zu *β-Bromvaleriansäure*, welche in Ligroin ziemlich schwer löslich ist und daraus in grofsen, wasserhellen monoklinen Prismen vom Schmelzp. 59 bis 60° krystallisirt. Die drei isomeren Pentensäuren unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften:

[1]) JB. f. 1892, S. 614; Ann. Chem. 271, 260. — [2]) Ber. 26, 2079—2081. Als Mitarbeiter sind Spenzer und Mackenzie genannt. — [3]) JB. f. 1883, S. 962; f. 1889, S. 1386; f. 1891, S. 1688; Ott, Ber. 24, 2600; vgl. auch Viefhaus, dieser JB., S. 705.

	Siedep. der Säure	Schmelzp. des Dibromids
αβ-Pentensäure (Propylidenessigsäure)	201°	56°
βγ-Pentensäure (Aethylidenpropionsäure) . . .	194°	65°
γδ-Pentensäure (Allylessigsäure)	187°	58°

Die drei *Dibromvaleriansäuren* sind im Aussehen, in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen sehr verschieden. Die *αβ*-Dibromvaleriansäure löst sich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht; die *βγ*-Dibromvaleriansäure löst sich schwerer in kaltem Ligroin und krystallisirt daraus am schönsten; die *γδ*-Säure löst sich sehr wenig in Ligroin von gewöhnlicher Temperatur. *O. H.*

Aug. Viefhaus. Ueber Propylidenessigsäure und Aethylidenpropionsäure[1]. — Verfasser stellte nach dem Verfahren von Komnenos[2] Propylidenessigsäure dar, um sie auf etwaige geometrische Isomere zu untersuchen. Nachdem mittlerweile Ott[3] gezeigt hatte, daſs nach dem erwähnten Verfahren zwei isomere Säuren entstehen, welche mittelst der Baryumsalze getrennt werden können, wurde die gleiche Trennungsmethode benutzt. Dabei zeigte sich, daſs die Säure aus dem in Alkohol *schwer löslichen* Baryumsalze, welche von Ott für Propylidenessigsäure angesehen wurde, in Wirklichkeit *Aethylidenpropionsäure* ist, während das *leicht lösliche* Baryumsalz der *Propylidenessigsäure* angehört. Das in absolutem Alkohol schwer lösliche, aus wässerigem Weingeist krystallisirende Baryumsalz, $Ba(C_5H_7O_2)_2$, macht etwa ein Drittel der Mischung aus. Die daraus abgeschiedene *Aethylidenpropionsäure*[4] siedet bei 193 bis 194° und wird in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht fest. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie nahezu quantitativ in Valerolacton über. Durch Kaliumpermanganat, sowie durch Salpetersäure wird sie zu Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure (letztere beiden statt Malonsäure) oxydirt. Das *äthylidenpropionsaure Calcium*, $Ca(C_5H_7O_2)_2 + H_2O$, krystallisirt in Nadeln, löst sich in Alkohol leichter als das Baryumsalz und in heiſsem Wasser schwerer als in kaltem. Das *Silbersalz* ist in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirt aus heiſsem in moosartig gruppirten Nädelchen. — Das in Alkohol leicht lösliche Baryum-

[1] Ber. 26, 915—922. — [2] JB. f. 1883, S. 962. — [3] JB. f. 1891, S. 1688; Ber. 24, 2600. — [4] JB. f. 1890, S. 1473.

salz macht etwa zwei Drittel der Mischung aus; es ist gleichfalls wasserfrei, aber nicht zum Krystallisiren zu bringen. Die daraus abgeschiedene *Propylidenessigsäure* giebt bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium oder Salpetersäure Propionsäure und Oxalsäure. Ihr *Calciumsalz*, $Ca(C_5H_7O_2)_2 + H_2O$, ist amorph und in Alkohol schwerer löslich als das Baryumsalz. Das *Silbersalz* kann aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Die sonstigen Angaben über die Propylidenessigsäure sind nicht ganz richtig, weil sie, wie Fittig[1]) bald darauf zeigte, noch Aethylidenpropionsäure enthielt. *O. H.*

P. Alexandrow und Nic. Saytzeff. Isoerukasäure[2]). — P. Alexandrow und Nic. Saytzeff erhielten aus der Erukasäure durch Umwandlung derselben beim Erwärmen mit Phosphortrijodid und Jodwasserstoffsäure in Jodbehensäure und Zerlegen derselben mit alkoholischer Kalilauge eine Säure von der Formel $C_{22}H_{42}O_2$, welche sie *Isoerukasäure* nennen. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen, bei 54 bis 56° schmelzenden, in Alkohol und Aether sehr wenig löslichen Krystallen und addirt 2 Atome Brom. Das *Natriumsalz* der Isoerukasäure fällt aus der alkoholischen Lösung als durchscheinende Krystallmasse aus. Die in Alkohol und Aether sehr wenig oder gar nicht löslichen Salze der Isoerukasäure, das Calcium-, Baryum- und Silbersalz, werden als weifse Niederschläge erhalten. Die Isoerukasäure giebt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure wieder Jodbehensäure, welche bei der Reduction mit Zink und Salzsäure Behensäure vom Schmelzpunkte 80 bis 82° liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge aber wieder Isoerukasäure giebt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Isoerukasäure in eine entsprechende *Dioxybehensäure* vom Schmelzpunkte 86 bis 88° übergeführt. Aus diesem Verhalten leiten die Verfasser für die Erukasäure die Formel $CH_3(CH_2)_{17}-CH=CH-CH_2-COOH$ und für die Isoerukasäure die Formel $CH_3(CH_2)_{17}-CH_2-CH=CH-COOH$ ab. *Wt.*

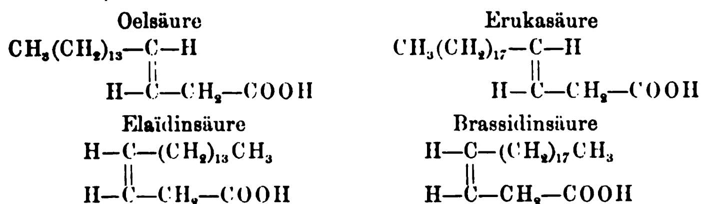
Nic. Saytzeff. Verwandlung der Brassidinsäure in Isoerukasäure und Erukasäure[3]). — Verfasser führte die *Brassidinsäure* durch Erwärmen mit Phosphortrijodid und Jodwasserstoffsäure in Jodbehensäure und durch Zerlegen derselben mit alkoholischem Kali in die *Isoerukasäure*, $C_{22}H_{42}O_2$, vom Schmelzpunkte 54 bis 58°

---

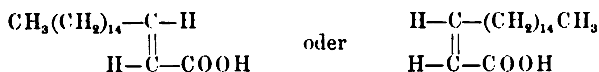
[1]) Dieser JB., S. 704. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 638; J. russ. phys.-chem. Ges. [I] 24, 486—491. — [3]) Chem. Centr. 64, I, 638—639; J. russ. phys.-chem. Ges. [I] 24, 496—499.

über, deren Bromür bei 43 bis 46° schmilzt, und welche bei der Oxydation in Dioxybehensäure vom Schmelzpunkte 87 bis 89° übergeht. Aus der Mutterlauge, aus welcher die Isoerukasäure abgeschieden war, wurde noch eine Fettsäure erhalten, welche bei der Oxydation die der Erukasäure entsprechende *Dioxybehensäure* vom Schmelzpunkte 130° gab. *Wt.*

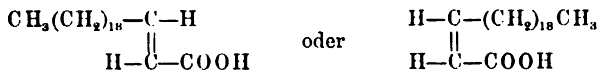
Alex. Saytzeff. Bemerkung zur Frage über die Structur der Oelsäure und Erukasäure, sowie ihrer Isomeren [1]. — Alex. Saytzeff wies darauf hin, dafs aufser den bisher bekannten vier Säuren, Oelsäure und Elaïdinsäure, Erukasäure und Brassidinsäure, noch die Existenz einer Isoölsäure und Isoerukasäure festgestellt ist, deren Schmelzpunkte zwischen den Schmelzpunkten je der beiden Isomeren liegen. Ihnen entsprechen ferner besondere, unter einander ähnliche Bromüre, sowie eine Dioxystearinsäure resp. Dioxybehensäure. Die Analogie endlich ihrer Jodwasserstoffverbindungen führte Saytzeff dazu, in der Formel der Isosäuren die doppelte Bindung an die letzte Stelle zu verlegen, indem er geometrische Isomerien annimmt, welche sich durch folgende stereochemische Formeln für



aussprechen. Für die beiden Isosäuren sind zwei Formeln möglich, nämlich für die Isoölsäure:



und für die Isoerukasäure:

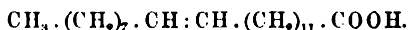


Ob für dieselben die mehr oder weniger begünstigte Form anzunehmen ist, konnte nicht festgestellt werden. *Wt.*

[1] Chem. Centr. 64, I, 639; J. russ. phys.-chem. Ges. [I] 24, 504—508.

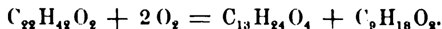
M. Fileti. Oxydation und Derivate der Erukasäure [1]. — Die Untersuchungen von Grofsmann [2] über Oxydation der *Behenolsäure* veranlassen Fileti zu einer vorläufigen Mittheilung über eine mit G. Ponzio ausgeführte Untersuchung betreffend die Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure und Erukasäure. Wird Erukasäure mit Salpetersäure bei 70° behandelt, so entsteht *Nonylsäure*, eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung, $C_9H_{18}N_2O_4$, *Brassylsäure*, ein Harz und *Arachinsäure*. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Monochlor-* und *Monobrombrassidinsäure* wurde eine bei 83° schmelzende *Oxybehensäure* erhalten. *Ld.*

M. Fileti e G. Ponzio. Ossidazione e costituzione dell' acido erucico [3]. — Die hauptsächlichsten *Oxydationsproducte* der *Erukasäure*, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen, sind *Brassylsäure* und *Nonylsäure*; daneben treten Spuren von *Dinitrononan* und von *Arachinsäure* auf. Als wahrscheinliche Constitutionsformel der Erukasäure wird auf Grund der Oxydationsproducte die folgende aufgestellt:



$$CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_{11}.COOH.$$ *Ld.*

M. Fileti und G. Ponzio. Oxydation und Constitution der Erukasäure [4]. — Die Absicht, Haufsknecht's [5] Versuche über Oxydation der Behenolsäure zu wiederholen, wurde nach wenigen Versuchen aufgegeben und die Einwirkung der Salpetersäure auf Erukasäure studirt. 10 g Erukasäure werden nach und nach zu 200 g concentrirter Salpetersäure hinzugefügt, drei bis vier Minuten auf 70° erwärmt und das Ganze dann in viel Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag gewaschen und im Wasserdampfstrome destillirt. Das Destillat enthält *Nonylsäure* und eine kleine Menge von *Dinitrononan*, $C_9H_{18}N_2O_4$; welches identisch ist mit den aus Rautenöl, aus Stearolsäure und Behenolsäure durch Einwirkung der Salpetersäure erhaltenen Producten. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Antheil enthält *Arachinsäure* und *Brassylsäure*. Die bei der Oxydation vor sich gehende Hauptreaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

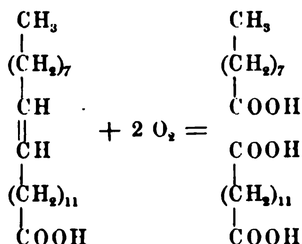


$$C_{22}H_{42}O_2 + 2\,O_2 = C_{13}H_{24}O_4 + C_9H_{18}O_2.$$

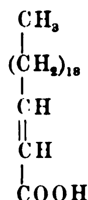
Demnach mufs man annehmen, dafs die Erukasäure die doppelte Bindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom vom Carboxyl aus enthält, und dafs die Oxydation folgendermafsen verläuft:

---

[1] J. pr. Chem. **48**, 72—74. — [2] Ber. **26**, 693. — [3] Gazz. chim. ital. **23**, II, 382—398. — [4] J. pr. Chem. **48**, 323—336. — [5] Ann. Chem. **143**, 45.



Beim Schmelzen mit Kali liefert die Erukasäure Arachinsäure und Essigsäure. Nach dieser Reaction hat man der Erukasäure die Formel



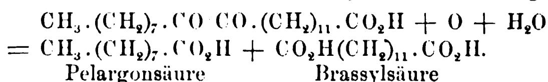
zugeschrieben, allein die erste Formel verdient doch den Vorzug, weil die doppelte Bindung bei der Einwirkung von Alkalien ihren Platz ändern kann. Eine Arbeit von Baruch[1]) über die *Constitution* der *Behenolsäure* beweist die Richtigkeit der von Fileti und Ponzio angenommene Formel der Erukasäure. *Ld.*

Walter Thiel. Ueber einige Derivate der Campholensäure[2]). — Erhält man Campholensäure längere Zeit am Rückflufskühler im Sieden, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung Campholen, C_9H_{16}, Siedepunkt 129 bis 130°, Refractionscoëfficient = 1,4445, Dichte = 0,8034, Molekularbrechungsvermögen = 41,084. Hiernach ist im Campholen eine doppelte Bindung enthalten. Bei gewöhnlicher Temperatur wird dies Campholen von Brom heftig angegriffen unter Bildung von Bromwasserstoff. Bei — 18° in Chloroformlösung zusammengebracht, wird genau 1 Mol. Brom durch 1 Mol. Campholen entfärbt, bei — 12° tritt jedoch schon Bromwasserstoffentwickelung ein. Eine Verbindung $C_9H_{14}Br$ oder C_9H_{14} zu isoliren, gelang nicht. Die Campholensäure verbindet sich bei Abwesenheit jeder Spur Feuchtigkeit mit Brom unter Bildung einer bei 96,5 bis 97° schmelzenden Säure, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2O_2$ zukommt. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe unter Bromwasserstoffentwickelung. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus der Campholensäure eine bei 129 bis

[1]) Ber. 26, 1867. — [2]) Daselbst, S. 922—926.

130,5° schmelzende zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_5$, die Isooxycamphersäure. Dieselbe läfst sich mit Chromsäure weiter oxydiren zu einer dreibasischen Säure $C_9H_{14}O_6$, der Isocamphoronsäure (Schmelzpunkt 166 bis 167°), deren Baryumsalz in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, sich beim Erhitzen aber wieder ausscheidet. *Bru.*

Oscar von Grofsmann. Ueber die Oxydationsproducte der Behenolsäure [1]. — Verfasser hat eine Revision der Untersuchungen von Haufsknecht [2] über die Oxydation der Behenolsäure unternommen, namentlich mit Rücksicht auf die von Limpach [3] bei Oxydation der Stearolsäure erhaltenen Resultate. Als oxydirendes Mittel wurde rauchende Salpetersäure angewandt. Es fand, meistens schon ohne äufseres Erwärmen, eine stürmische Reaction statt. Das Product wurde mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende flüchtige Oel erwies sich als *Pelargonsäure* neben etwas Nitrosopelargonsäure. Der feste Rückstand war ein Gemenge verschiedener Säuren. Durch Petroläther liefs sich *Dioxybehenol-* oder *Behenoxylsäure*, $C_{22}H_{40}O_4$ (Schmelzpunkt 93,5°), ausziehen. Die rückständige Substanz bestand aus *Arachinsäure*, $C_{20}H_{40}O_2$, welche, aus Aceton umkrystallisirt, bei 73,5° schmilzt, und *Brassylsäure*. Diese wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedender, rauchender Salpetersäure, welche die vorhandene Behenoxylsäure spaltet, rein erhalten. Sie schmilzt dann bei 112° und hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O_4$, während Haufsknecht die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ aufstellte. Die Säure wurde durch Darstellung verschiedener ihrer Salze näher charakterisirt. Die Behenolsäure wird bei der Oxydation wohl zuerst in Behenoxylsäure übergeführt, die sich dann folgendermafsen spaltet:



$$CH_3.(CH_2)_7.CO\,CO.(CH_2)_{11}.CO_2H + O + H_2O$$
$$= \underset{\text{Pelargonsäure}}{CH_3.(CH_2)_7.CO_2H} + \underset{\text{Brassylsäure}}{CO_2H(CH_2)_{11}.CO_2H.}$$

Zugleich findet ein anderer Procefs statt, nämlich die Spaltung der Behenolsäure in Arachinsäure und Kohlensäure. Die erhaltenen Producte berechnen sich auf 81,2 Proc. der angewandten Behenolsäure, und zwar beziehen sich auf Brassylsäure (und Pelargonsäure) 42,6 Proc., auf Arachinsäure 35,9 Proc. und auf Behenoxylsäure 2,7 Proc. *Ht.*

A. Holt und J. Baruch. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Behenolsäure [4]. — Behenolsäure [5] wird von

[1] Ber. 26, 639—640. — [2] Ann. Chem. 143, 41. — [3] Daselbst 190, 297. — [4] Ber. 26, 838—842. — [5] JB. f. 1866, S. 334; Holt, Ber. 25, 961.

reiner concentrirter Schwefelsäure sofort unter Erwärmung und lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure mit tiefbrauner Farbe gelöst[1]). Nach drei Stunden wird die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene graugrüne Gerinnsel mit Wasser gewaschen, bis es hellgelb geworden ist. Die Masse wird hierauf in Alkohol gelöst, von geringen Mengen gleichzeitig entstandener *Dioxybehensäure* (Schmelzpunkt 132°) abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltene *Oxybrassidinsäure*, $C_{22}H_{40}O_3$, krystallisirt in schönen, weifsen Blättchen, die bei 83° schmelzen und sich in kaltem Alkohol wenig lösen. Sie enthält ein Atom Sauerstoff mehr als die Behenolsäure, woraus sie durch Oxydation auf Kosten der Schwefelsäure entstanden ist. Der Sauerstoff hat sich wahrscheinlich an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome angelagert, so dafs der neuen Säure die Formel $C_{19}H_{39}-\underset{\diagdown O \diagup}{C{=}C}-CO_2H$ oder eine ähnliche zukommt, worin die Stelle der Doppelbindung noch zu ermitteln ist. Bei gewöhnlicher Temperatur addirt die Oxybrassidinsäure kein Brom; alkoholisches Hydroxyl läfst sich darin nicht nachweisen. Concentrirte Schwefelsäure ist auf die Säure selbst bei Wasserbadtemperatur ohne jede Einwirkung; eine weitere Oxydation wird dadurch nicht bewirkt. Das *Silbersalz*, $AgC_{22}H_{39}O_3$, wird durch Fällung einer alkoholischen Lösung von oxybrassidinsaurem Ammonium mit alkoholischem Silbernitrat in der Siedehitze erhalten; es ist ein weifses, lichtbeständiges Krystallpulver. Wenn das Reactionsgemisch von Behenolsäure und concentrirter Schwefelsäure in absoluten Alkohol gegossen, oder wenn die fertige Oxybrassidinsäure in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff esterificirt wird, so entsteht der *Aethylester* der *Dioxybrassidinsäure*, $C_{21}H_{39}(OH)_2-CO_2C_2H_5$, welcher in schönen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 54° krystallisirt. Auch diese Verbindung addirt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom und läfst sich nicht acetyliren. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester unter Rückbildung von Monooxybrassidinsäure verseift. — Beim Erhitzen der Oxybrassidinsäure mit Phenylhydrazin auf 150° entsteht das *Phenylhydrazid*, $C_{19}H_{39}-\overset{\sqcap}{C-O-C}-CO.N_2H_2C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 111°. Das nach Auwers'[2]) Methode dargestellte *Oxim*[3]), $C_{19}H_{39}-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-CO_2H$,

---

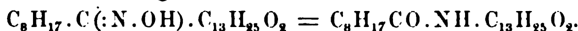
[1]) Die Stearolsäure verhält sich ebenso. — [2]) JB. f. 1889, S. 1144. — [3]) Vgl. das nachstehende Referat.

N(OH), schmilzt bei 44 bis 45°. Gegen Alkalien ist es beständig; beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es Hydroxylamin ab unter Rückbildung der Oxybrassidinsäure. Ebenso verhält sich der *Oxybrassidinsäureoximäthylester*, $C_{19}H_{39}$–C=C–$CO_2C_2H_5$ NOH, welcher bei 28 bis 29° schmilzt. In der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxim unter Erwärmung, aber ohne Entwickelung von Schwefeldioxyd auf. Wenn man die Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad digerirt, dann in Wasser giefst, so scheidet sich eine mit dem Oxim *isomere Verbindung*, $C_{22}H_{41}NO_3$, ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 84 bis 85° schmilzt. Da sie das gleiche Molekulargewicht hat wie das Oxim und Raumisomerie ausgeschlossen ist, so entsteht sie wahrscheinlich durch Umlagerung der Gruppe $=C_2=N(OH)$. Das Umlagerungsproduct, sowie sein von dem Ester des Oxybrassidinsäureoxims verschiedener Aethylester spalten beim Kochen mit Säuren kein Hydroxylamin ab. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 135° wird vorwiegend Oxybrassidinsäure zurückgebildet. Der *Aethylester* des *Umlagerungsproductes*, $C_{22}H_{40}NO_2.OC_2H_5$, schmilzt bei 54°. Eine Tabelle über die Löslichkeit der vier stickstoffhaltigen Verbindungen in sechs organischen Lösungsmitteln ist im Original nachzusehen. *O. H.*

J. Baruch. Zur Constitution der Behenolsäure[1]. — Der in vorstehendem Referat beschriebenen *Oxybrassidinsäure* kommt vielleicht die um zwei Wasserstoffatome reichere Formel $C_{22}H_{42}O_3$ zu. Mit gröfster Wahrscheinlichkeit aber ist für das *Oxim* derselben und sein isomeres Umlagerungsproduct die Formel $C_{22}H_{43}NO_3$ statt der früher angegebenen $C_{22}H_{41}NO_3$ zu setzen. Möglicher Weise erfolgt die Reduction durch das überschüssige Hydroxylamin, das bei der Darstellung des Oxims zur Verwendung kam. Für das Oxim ergiebt sich dann die Constitution $C_{21}H_{41}(N.OH)-CO_2H$. Das isomere Umlagerungsproduct aber entsteht nach der Beckmann'schen Reaction und besitzt bei gleicher empirischer Formel eine ganz verschiedene Constitution. Es ist als *Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure*, $C_8H_{17}.CO.NH.(CH_2)_{12}.CO_2H$, zu bezeichnen. Wenn es drei bis vier Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 230 bis 250° erhitzt wird, so spaltet es sich in *Pelargonsäure* und *13-Aminotriskaidekansäure*, $C_8H_{17}.CO.NH(.CH_2)_{12}.CO_2H + H_2O = C_8H_{17}.CO_2H + NH_2(.CH_2)_{12}.CO_2H$. Der graue, halbfeste Rohrinhalt wird mit heifsem Wasser

[1] Ber. 26, 1867—1872.

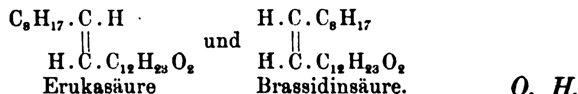
digerirt, wobei der gröfste Theil der Amidosäure als Hydrochlorid in Lösung geht, während Pelargonsäure und etwas unverändertes Umlagerungsproduct als Oel ungelöst bleiben. Aus der mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Lösung erhält man beim Eindampfen *chlorwasserstoffsaure Aminotriskaidekansäure*, $ClNH_3(.CH_2)_{12}.CO_2H$, als weifse, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 132°. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser. Mit Platinchlorid giebt sie ein gelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches *Platindoppelsalz*, $PtCl_6(NH_3.C_{13}H_{25}O_2)_2$. Der *chlorwasserstoffsaure Aminotriskaidekansäureäthylester*, $ClNH_3(.CH_2)_{12}.CO_2C_2H_5$, durch Behandlung der alkoholischen Lösung der salzsauren Aminosäure mit Chlorwasserstoffgas bereitet, krystallisirt in weifsen Nadeln, schmeckt intensiv bitter, schmilzt bei 145° und löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol. Aus der wässerigen Lösung dieses Hydrochlorides wird durch Sodalösung der *Aminotriskaidekansäureäthylester* als weifser Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol bei 73° schmilzt und stark alkalisch reagirt. Die freie *Aminotriskaidekansäure*, $NH_2(.CH_2)_{12}.CO_2H$, erhält man durch Digeriren ihres chlorwasserstoffsauren Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd. Aus dem Filtrat krystallisirt das schwer lösliche, am Licht unbeständige *Silbersalz*, $AgC_{13}H_{26}NO_2$. Beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff giebt es die freie Aminosäure; diese bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, welches bei 163° schmilzt und sich in heifsem Wasser und Alkohol sehr leicht löst. Die Aminosäure verbindet sich nicht mit Brom. *Baryum-* und *Calciumsalz* sind in Wasser schwer löslich. — Das zweite Spaltungsproduct, die *Pelargonsäure*, $C_9H_{18}O_2$, wurde durch die Analyse, sowie durch diejenige ihres *Baryumsalzes*, $Ba(C_9H_{17}O_2)_2$, identificirt. Das Salz krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, atlasglänzenden Blättchen. — Das *Hydrazid* der *Oxybrassidinsäure*, $O_2H_{25}C_{13}-(C_8H_{17})C{=}N-N{=}C(C_8H_{17})-C_{13}H_{25}O_2$, wurde durch zweistündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxybrassidinsäure, Hydrazinsulfat und Aetznatron bereitet. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 56°. — Für die *Behenolsäure* folgt aus vorstehender Untersuchung die Constitutionsformel $C_8H_{17}-C{\equiv}C(-CH_2)_{11}-CO_2H$. Das daraus gewonnene *Oxybrassidinsäureoxim* lagert sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure folgendermafsen um:



$$C_8H_{17}.C(:N.OH).C_{13}H_{25}O_2 = C_8H_{17}CO.NH.C_{13}H_{25}O_2.$$

Oxybrassidinsäureoxim Pelargonylaminotriskaidekansäure.

Für *Eruka-* und *Brassidinsäure* ergeben sich folgende Raumformeln:



O. H.

Oele, Fette, Wachsarten.

E. Mesnard. Recherches sur la localisation des huiles grasses dans la germination des grains [1]. — Die Untersuchungen haben zu folgenden Schlüssen geführt: 1. Aufser bei den Gramineen sind die fetten Oele nicht in besonderen Schichten localisirt. Die Oele verschwinden gemäfs dem Verbrauch und verhalten sich demnach wie die sie begleitenden Eiweifsstoffe. 2. Die Spaltung der Oele unter dem Einflusse einer besonderen Diastase scheint nicht zu existiren. 3. Das Oel zeigt sich in allen Fällen unabhängig von Stärke und Glycose. *Ld.*

A. Ehrenberg. Ueber das ätherische Oel von Aspidium filix mas [2]. — Da dem *ätherischen Oele* der *Filixwurzel* wahrscheinlich ein Theil der wurmwidrigen Wirkung zukommt, so wurde eine Untersuchung dieses Oeles, das aus der frischen Wurzel durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen war, unternommen. Die Ausbeute aus frischer Wurzel schwankte, wenn diese im September, October, November gegraben war, zwischen 0,04 und 0,045 Proc. Das Oel ist hellgelb, riecht intensiv nach der Wurzel, hat ein specifisches Gewicht von 0,85 bis 0,86 und destillirt der Hauptmenge nach zwischen 140° und 250° über, die höher siedenden Antheile sind grofsentheils Zersetzungsproducte. Das Oel besteht zum Theil aus freien Fettsäuren, unter denen Buttersäure vorherrscht, ferner aus Estern der Fettsäuren, von der Buttersäure aufwärts bis zur Pelargonsäure, des Hexyl- und Octylalkohols, sowie aus aromatischen Verbindungen. Die stark saure Reaction der Wurzel spricht dafür, dafs die freien Fettsäuren nicht erst durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Ester entstanden, sondern ursprünglich vorhanden sind. *Ld.*

G. De Sanctis. Segli acidi grassi combinati che si riscontrano nella Lanolina [3]. — Die geschichtliche Einleitung über

---

[1] Compt. rend. **116**. 111—114. — [2] Arch. Pharm. **231**. 345—356. — [3] Accad. dei Lincei Rend. **2**, II, 310—317.

Gewinnung und Anwendung des Lanolins sei übergangen. 200 g Lanolin von Jaffe und Darmstädter, welches gegen 40° schmolz und etwa 1,5 Proc. Wasser enthielt, wurden mit einer Lösung von 25 g Natrium in 1 l absolutem Alkohol vermischt und die sogleich entstehende dunkelbraune, gelatinöse Masse acht Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt, alsdann Cholesterin, Isocholesterin etc. mit Aether ausgesogen, die Natriumsalze der fetten Säuren an der Pumpe abgezogen und mit Schwefelsäure zersetzt. Die wiederholt mit siedendem Wasser gewaschenen Säuren wurden im Wasserdampfstrome destillirt. I. Die *nichtflüchtigen Säuren* (69,25 g) bildeten eine weiche, dunkelgelbe, in siedendem Alkohol völlig lösliche Masse. Ihre Jodzahl betrug 6,48 bis 7,13. Sie wurden durch Vermittelung des Kalisalzes ins *Bleisalz* verwandelt und dieses durch Behandeln mit siedendem Benzol, dann Alkohol und zuletzt wasserfreiem Aether, sowie durch fractionirte Fällung in drei Antheile zerlegt. 1. Bleiseifen vom Schmelzpunkt 112,5 bis 113°, unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol. Dieselben änderten ihren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol nicht und bestanden aus cerotinsaurem Blei, $(C_{27}H_{53}O_2)_2Pb$ [1]. Die freie Säure krystallisirte an Alkohol in Körnern vom Schmelzpunkt 77,5 bis 78°. 2. Bleiseifen von sehr variablem Schmelzpunkt, löslich in Alkohol. Sie wurden durch fractionirte Krystallisation in einen bei 111 bis 112° und einen bei 75° schmelzenden Antheil zerlegt. Der erstere bestand aus *palmitinsaurem Blei*, $(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb$, der letztere aus dem Bleisalz der *normalen Caprinsäure*, wie die Ueberführung in das bei 100° schmelzende Amid bewies. 3. Das in Aether lösliche, bei 79 bis 80° schmelzende Bleisalz erwies sich als das der *Oelsäure*. Erhalten wurden im Ganzen 32,56 g Cerotinsäure, 11,92 g Palmitinsäure, 2,23 g normale Caprinsäure und 3,67 g Oelsäure (die an 69,25 g fehlenden 18,87 g stellen den Verlust dar). II. Aus dem wässerigen Destillat schieden sich bei ruhigem Stehen einige Flocken (0,42 g) *Stearinsäure* ab, dann nach der Concentration auf $1/2$ Liter (im Zustande eines Salzes) und Stehen während eines Monats einige Oeltropfen von *Isovaleriansäure*; die wässerige Lösung enthielt kleine Mengen *normaler Buttersäure*. Glycerin wurde in dem Lanolin nicht gefunden. *S.*

---

[1] Der Bleigehalt desselben ist in Folge eines Druck- oder Rechenfehlers zu 26,16 Proc. angegeben, während die Formel 20,19 Proc. verlangt. Aus den analytischen Zahlen berechnet sich der Bleigehalt zu 20,64 Proc.

G. Ponzio. Ueber die Zusammensetzung des Rüböles [1]. — Die von Reimer und Will [2]) aus dem Rüböl als ***Behensäure*** abgeschiedene Säure erwies sich als ***Arachinsäure.*** Demnach enthält das Rüböl Erucasäure und Rapinsäure als Glyceride in ungefähr gleicher Menge und circa 4 Proc. Arachinsäure. ***Ld.***

R. Henriques. Kapoköl [3]. — Die Samenhaare des ***Kapok***, eines in Holländisch-Ostindien wachsenden Baumes, ***Eriodendron*** *anfractosum* Dec., werden an Stelle der Roſshaare zum Füllen von Matratzen verwendet; aus den Samen läſst sich ein Oel pressen, das zur Seifenfabrikation verwendet wird. Dieses ***Kapoköl*** ist dem *Cottonöle* in mancher Beziehung ähnlich. Die untersuchte Probe war grünlichgelb, ziemlich viscos, schied beim Stehen etwas Stearin ab. Mit Chlorschwefel, sowie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt es sich stärker als raffinirtes Cottonöl, concentrirte Salpetersäure giebt auch ähnliche Färbung wie beim Cottonöle; sonst wurden folgende Daten erhalten: spec. Gew. bei 18° 0,9199, spec. Gew. der Fettsäuren 0,9162, Schmelzpunkt der Fettsäuren 29°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 23 bis 24°, Verseifungszahl des Oeles 181, Sättigungszahl der Fettsäuren 191, mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren 293, Jodzahl des Oeles 116, Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren 108, Hehner'sche Zahl 94,9. ***Ld.***

F. Pfaff. Ueber *Oleo de Tamacoaré*, ein brasilianisches Oel vegetabilischen Ursprungs [4]. — *Oleo* oder *Balsamum de Tamacoaré* ist ein dickflüssiges, vegetabilisches Oel, das im Norden Brasiliens Anwendung bei Hautkrankheiten findet. Dasselbe flieſst aus der Rinde eines Baumes, und zwar einer *Caraipa*-Species. Es ist gelblichbraun, dickflüssig, schwerer als Wasser, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff löslich. Weder durch Destillation, noch durch fractionirte Fällung gelang eine Trennung in einzelne Bestandtheile. Aus alkoholischer Lösung wird durch Quecksilberchlorid ein weiſser, krystallinischer Niederschlag abgeschieden, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{23}H_{33}O_6HgCl$ zukommt; aus demselben läſst sich das ursprüngliche Oel unverändert wiedergewinnen, es dürfte daher eine einheitliche Substanz sein, der die Formel $C_{23}H_{34}O_5$ zukommt. Durch Behandlung mit ätzenden Alkalien wird das Tamacoaréöl gespalten, von den mannigfaltigen Spaltungsproducten wurden Caprylsäure und Buttersäure charakterisirt. Diese weit-

[1]) J. pr. Chem. 48, 487—488. — [2]) Ber. 20, 2385. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1283. — [4]) Arch. Pharm. 231, 522—541.

gehende Spaltung gewährt keinen Einblick in die Constitution des Oeles. *Ld.*

B. Grützner. Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von *Picramnia Camboita* Engl.[1]) — Peckoldt hat aus den Früchten von *Picramnia Camboita* einen krystallisirten Körper dargestellt und *Picramnin* genannt. Nach den Untersuchungen von Grützner ist das Picramnin das Triglycerid einer ungesättigten Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$. *Ld.*

B. Grützner. Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von *Picramnia Camboita* [2]). — Die Fortsetzung der Untersuchung ergab, dafs die aus den Früchten von *Picramnia Camboita* abgeschiedene Fettsäure identisch ist mit der von Arnaud beschriebenen *Taririsäure* [3]) und isomer mit der Stearolsäure. *Ld.*

O. Hesse. Notiz über Tagetesblüthen [4]). — Die *Tagetesblüthen*, die Korbblüthen von *Tagetes glandulifera*, einer in Argentinien häufigen Composite, welche therapeutisch verwendet werden, sind frei von äther- und chloroformlöslichen Alkaloiden enthalten dagegen reichlich ein in Petroläther lösliches, braungelbes, schwach aromatisch riechendes, bei mittlerer Temperatur flüssiges Harz, aus dem sich beim Abkühlen allmählich warzenförmige Krystallaggregate abschieden, welche durch Umkrystallisiren farblose Krystallschüppchen lieferten, die sich als *Essigsäurecerylester* erwiesen. Dieser übt auf den menschlichen Organismus keine ausgesprochene Wirkung aus, es ist daher der wirksame Stoff der Blüthen noch zu ermitteln. *Ld.*

A. M. Villon. La cire de carnauba [5]). — Das *Carnaubawachs* wird aus den Blättern von *Copernicia cerifera* gewonnen. Es ist gelblich, hart, schmilzt bei 84 bis 85° und hat das spec. Gew. 0,999. Es löst sich in heifsem Alkohol und Aether und scheidet sich aus der erkalteten Lösung krystallinisch aus. Die Elementaranalyse ergab

C	H	O
80	13	7 Proc.

Es wird in der Industrie mannigfaltig verwendet, zur Herstellung von Kerzen wird es mit Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd oder mit Knochenkohle gebleicht. *Ld.*

Albert Gascard. Ueber das Wachs des Schellacks [6]). — Durch Behandeln mit heifsem Alkohol von 95° kann man Schellack

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, 879—880. — [2]) Daselbst, S. 1851—1852. — [3]) JB. f. 1882, S. 1859. — [4]) Ann. Chem. **276**, 87—88. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 1046—1048. — [6]) J. Pharm. Chim. **27**, 365—372; Chem. Soc. J. **63**, 548, Ref.

in drei Theile zerlegen: 1. Unlösliches, welches neben groben Verunreinigungen eine wachsartige Substanz enthält, die bei 92° schmilzt. 2. Die harzartige, in kaltem Alkohol lösliche Substanz. 3. Das eigentliche Schellackwachs, welches aus dem Alkohol beim Erkalten auskrystallisirt. — Die bei 92° schmelzende Substanz ist Melissinsäuremyricyläther, $C_{60}H_{60}(C_{60}H_{60}O_4)$. Der daraus durch Verseifung gewonnene Myricylalkohol schmilzt bei 88°. — Das eigentliche Schellackwachs enthält 2,5 Proc. freien Myricylalkohol und wenig freien Cerylalkohol. Verseift man das Wachs mit alkoholischem Kali, so erhält man neben neuen Mengen der beiden Alkohole beim Erkalten krystallinische Kaliumsalze der Melissin- und Cerotinsäure, die von den mit ausfallenden Alkoholen durch Lösen in Wasser, Fällen mit Chlorcalcium und Ausziehen des getrockneten Niederschlages mit Benzin getrennt werden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhält man noch Oelsäure, Cerotinsäure und Palmitinsäure, sowie kleine Mengen anderer Säuren von aromatischem Geruch. Melissinsäure bildet ein in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Bleisalz, Cerotinsäure ein in Alkohol unlösliches Magnesiumsalz. Die Oelsäure ist begleitet von Harzsäuren mit sehr hohem Molekulargewicht. — Ein künstliches Wachs, das bei 84° schmilzt, wird erhalten durch Erhitzen von Myricylalkohol mit wachsfreiem Harz im geschlossenen Rohr auf 140°. *Mt.*

A. H. Villon. Verbesserung von Oelen [1]. — Verfasser empfiehlt, geniefsbare, fette Oele mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln, um denselben einen besseren Geschmack und besseres Aussehen zu verleihen. *Mt.*

Häufsermann [2]) empfiehlt zur *kalten Verseifung* der *Fette* starke Kalilauge. 40 Thle. einer Lauge von 50° B., welche durch Auflösen käuflichen hochprocentigen Aetzkalis im gleichen Gewicht Wasser erhalten wird, verseifen 100 Thle. Leinöl in der Kälte innerhalb weniger Stunden fast vollständig, wenn man die sich sofort bildende Emulsion so lange umrührt, bis die nach kurzer Frist sich selbst erwärmende Masse wieder zu erkalten beginnt. Nach einigen Stunden siedet man mit dem doppelten Gewicht Wasser fertig. *S.*

E. Stein, A. Bergé und E. de Roubaix [3]) wollen nach einem österreichischen Patent vom 10. April 1892 (Classe 23) *Oele* und *Fette* in der Weise *verseifen*, dafs sie dieselben in einem

[1]) Chem. Centr. **64**, II, 769; Bull. soc. chim. **9**, 749—750. — [2]) Dingl. pol. J. **288**, 184—185. — [3]) Daselbst, S. 184.

kupfernen, mit Rührwerk versehenen Kessel mit etwa ½ Volum 2,5 bis 3proc. schwefliger Säurelösung, die alsdann noch mit schwefliger Säure (oder Kohlensäure) unter 6 Atm. Druck gesättigt wird, neun Stunden lang auf 170 bis 200° erhitzen, wobei der Druck bis auf 18 Atm. steigt. Nach Verlauf dieser Zeit soll das Fett vollkommen verseift sein, die Fettsäuren schwimmen auf der glycerinhaltigen Lösung. Ebenso, jedoch weniger vortheilhaft, wirken die Bisulfite. *S.*

W. N. Hartley. Quelques faits relatifs à la technologie chimique des huiles siccatives, à la cuisson des huiles et à leur blanchiment [1]). — Ist keine Originalarbeit, sondern eine Zusammenstellung und Besprechung älterer und neuerer Arbeiten und Angaben über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand. Da der Artikel von rein technischem Interesse ist, kann hier nur darauf verwiesen werden. *S.*

W. Fahrion. Ueber die Oxydation der fetten Oele [2]). — Verfasser zeigt, dafs eine wesentlich beschleunigte Oxydation der fetten Oele erzielt wird, wenn man dieselben in Sämischleder einziehen läfst und dann der Einwirkung der Luft aussetzt. Es läfst sich in dieser Weise durch vergleichende Untersuchungen die Gewichtszunahme — die Sauerstoffzahlen — der verschiedenen Oele ermitteln. *Ht.*

W. Fahrion. Ueber die Oxydation der fetten Oele [3]). — Nach der in vorstehendem Referat erwähnten einfachen Methode hat Verfasser gröfsere Mengen einiger fetten Oele oxydirt und die entstandenen Producte untersucht. Aus Cottonöl wurden Oxylinolsäuren, aus Leinöl Oxylinolensäuren, aus Dorschleberthran Oxyjecorinsäuren erhalten. *Ht.*

A. Lidow. Ueber die Elaïdinreaction [4]). — Wie bekannt, liefern die nicht trocknenden Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure harte Massen, indem das in ihnen enthaltene Oleïn in festes Elaïdin übergeht, während die trocknenden Oele scheinbar unverändert bleiben. Thatsächlich werden aber auch diese in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert. Zur Ausführung der Reaction fügt man zur Lösung oder Emulsion des Oeles in Eisessig gepulvertes Kaliumnitrit. Nach Mafsgabe der Sättigung der Essigsäure scheidet sich an der Oberfläche ein farbloses oder gefärbtes Oel ab, das in einigen Fällen trocknet.

---

[1]) Monit. scientif. 7, Lief. 621, S. 717. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1453—1454. — [3]) Daselbst, S. 1848—1850. — [4]) Ber. 26, Ref. 97; Chem. Centr. 64, I, 667 (Auszug).

Das specifische Gewicht erhöht sich bedeutend, bei Leinöl z. B. von 0,932 auf 0,971; ebenso wächst die Viscosität und Verseifungszahl; die Hehner'sche Zahl und die Jodzahl nehmen ab. Ferner enthalten sämmtliche Oele nach der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff, und zwar zwischen 1 und 2,5 Proc. Wahrscheinlich findet eine directe Addition der salpetrigen Säure an die ungesättigten Fettsäuren der Oele statt. Durch Reductionsmittel werden neue Säuren gebildet, welche vermuthlich Amid enthalten; jedoch sind die Producte je nach dem angewandten Reductionsmittel verschieden. Die Versuche, analoge Verbindungen durch Behandlung der freien Oelsäuren mit salpetriger Säure zu erhalten, gaben negative Resultate. *O. H.*

A. Lidow. Ueber die Löslichkeit von stearinsaurem und palmitinsaurem Blei in Aether[1]). — Bei der Trennung der *Oelsäure* von Palmitinsäure und Stearinsäure durch Behandeln der Bleisalze mit Aether findet Verfasser, dafs auch die Salze der beiden Fettsäuren nicht ganz unlöslich sind, weshalb an den Resultaten eine Correction anzubringen ist. Von reinem, bei 122° schmelzendem stearinsaurem Blei enthielten 50 ccm absolut ätherische, bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung 0,0074 g; 50 ccm der Lösung von palmitinsaurem Blei enthalten bei Zimmertemperatur 0,0092 g Salz. *O. H.*

A. Lidow. Ueber die Fähigkeit der ungesättigten freien Fettsäuren, das Salpetrigsäureanhydrid zu binden[2]). — Bei der Behandlung von ungesättigten freien Fettsäuren in essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit wird ein Theil der Fettsäuren nach der Behandlung in Wasser löslich, so dafs die Waschwässer intensiv gelb gefärbt sind. Der Rückstand wurde bei 100° im Luftbade getrocknet. Die Verseifungszahl wächst, für *Leinölsäure* von 197,9 auf 215, für *Wallnufsölsäure* von 207,4 auf 232,9. Die Jodzahlen fallen von 169,6 auf 145,6, bezw. von 146,7 auf 120,6. Die betreffenden Säuren werden also mehr gesättigt. *O. H.*

J. B. Hannay und A. E. Leighton. Die vermeintliche Verseifung von Leinöl durch Bleiweifs[3]). — Verfasser zeigen, dafs die Wärme, die beim Mischen von Leinöl mit trockenem Bleiweifs auftritt, nur von der Reibung herrührt. Neutrales, basisches und saures Bleioleat sind in Aether löslich und lassen sich durch Schwefelwasserstoff in der ätherischen Lösung leicht nachweisen.

[1]) Ber. 26, Ref. 97; Chem. Centr. 64, I, 637 (Auszug). — [2]) Chem. Centr. 64, II, 195 (Auszug); J. russ. phys.-chem. Ges. [I] 24, 101—102. — [3]) Chem. News 67, 250—251.

Die Versuche der Verfasser zeigten, dafs aus Bleiweifsfirnifs durch Aether sich nie ein bleihaltiges Product ausziehen liefs. Bleioleat würde im Firnifs auch nachtheilig sein, da es viel leichter durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird als Bleiweifs. *Tr.*

W. Fahrion. Zur Kenntnifs der Thrane und des Degras [1]). — Verfasser hat die Zusammensetzung des Sardinenthrans (Jodzahl 193,2) zu ermitteln versucht und als Bestandtheile Palmitinsäure und eine flüssige Fettsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, die er *Jecorinsäure* nennt, gefunden. Sieht man von geringen Mengen anderer Substanzen ab, so enthält dieses Fett ungefähr 14,3 Proc. Tripalmitin und 85,7 Proc. Trijecorin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt der Thran ein Gemisch verschiedener Oxysäuren, resp. deren Anhydride, die aus der Jecorinsäure gebildet sind und etwa den Formeln $C_{18}H_{30}O_3$, $C_{18}H_{30}O_4$ und $C_{18}H_{34}O_5$ entsprechen. Sie können durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther von den Fettsäuren getrennt werden. Zugleich entstehen flüchtige Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt. — Die Untersuchung des Degras (das von dem sämischgaren Leder ausgeprefste Fett) ergab, dafs es als ein theilweise oxydirter Thran anzusehen ist, vermischt mit stickstoffhaltigen Substanzen, die er aus der Haut aufgenommen hat. Der sogenannte „Degrasbildner“ ist ein verunreinigtes Gemisch von Oxyjecorinsäuren und deren Anhydriden. *Ht.*

W. Fahrion. Zur Kenntnifs der Thrane [2]). — Bei fortgesetzten Untersuchungen der Thrane verschiedenen Ursprungs hat Verfasser gefunden, dafs die meisten derselben von festen Fettsäuren aufser Palmitinsäure auch etwas Stearinsäure enthalten. In dem Japanfischthran (Jodzahl 96,0) ist unter den flüssigen Fettsäuren neben Jecorinsäure eine Säure, die bei der Oxydation mit Chamäleon eine Oxysäure, $C_{17}H_{34}O_4$ (Schmelzp. 115°), giebt. Verfasser betrachtet sie als eine Heptadecylensäure, $C_{17}H_{32}O_2$, und nennt sie *Asellinsäure.* Die durch Oxydation entstandene Säure wäre demgemäfs als *Dihydroxyasellinsäure* zu bezeichnen. *Ht.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

A. Schmitz und E. Toenges in Cleve. Verfahren zur Herstellung der Glycerinester der hydroxylirten Fettsäuren und der Sulfoxy- und Disulfoxyfettsäuren [3]). Engl. Pat. Nr. 14430 vom

[1]) Chemikerzeit. 17, 521—525. — [2]) Daselbst, S. 684—686. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, II, 67.

26. August 1891. — Behandelt man Fettsäuren oder deren Glycerinester mit einer äquivalenten Menge concentrirter Schwefelsäure, so erhält man *sulfonirte Fettsäuren* oder deren *Glycerinester*. Werden diese sulfonirten Fettsäuren auf 105 bis 120° erhitzt, so bilden sich unter Austritt der Sulfogruppe *hydroxylirte Fettsäuren*. Wiederholt man den Vorgang, so kann man zu *Disulfoxyfettsäuren*, beziehungsweise *Dihydroxyfettsäuren* oder deren *Glycerinestern* gelangen. *Sd.*

James Walker. Die Einwirkung von Alkoholen auf Lactone und Ester [1]. — In Folge einer Controverse mit Brühl führt Verfasser einige Beispiele an, bei denen der Lactonring durch Alkohol, bezw. Alkohol und Salzsäure aufgespalten wird. Hierbei bildet sich entweder eine Aethersäure oder der Ester einer Oxysäure (Halogensäure). Im letzteren Falle wird gewissermaſsen ein Alkoholradical durch ein anderes ersetzt. Derartige Umsetzungen zwischen Carbonsäureestern und Alkoholen sind bei den Kohlensäureestern bekannt. Verf. zeigt weiter, daſs bei Oxalsäureestern ein partieller Ersatz der Alkoholradicale stattfindet, wenn sie mit Alkoholen auf 150 bis 160° erhitzt werden. *Ht.*

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber das Glycolid und seine Homologen [2]. — Die Verfasser haben die Annahme von Anschütz [3], daſs das bisher sogen. Glycolid nicht eine bimolekulare, dem Lactid entsprechende, sondern eine polymere Verbindung ist, bestätigt und ein neues Glycolid, das wahre *Diglycolid*, dargestellt. Dieses wird durch Destillation des bromessigsauren Natriums im Vacuum erhalten. Es erstarrt zu groſsen Blättern, die im heiſsen Alkohol und Chloroform leicht löslich sind und bei 86 bis 87° schmelzen. Beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart von etwas Zinkchlorid geht es in das Polyglycolid (Schmelzpunkt 223°) über, das beim Destilliren im Vacuum wieder das Diglycolid giebt. — Die Destillation des α-brompropionsauren Natriums im Vacuum führt zum gewöhnlichen Lactid, das sich nicht polymerisiren läſst. — Aus α-brombuttersaurem Natrium bildet sich in nämlicher Weise, neben etwas Crotonsäure, das *Dianhydrid der α-Oxybuttersäure*, welches bei 21 bis 22° schmilzt. Beim Destilliren des α-bromisobuttersauren Natriums wird dagegen nur Methacrylsäure, bezw. deren Polymerisationsproduct erhalten. *Ht.*

R. Anschütz. Ueber das Glycolid von Heintz [4]. — Durch

[1] Ber. 26, 1492—1493. — [2] Ber. 26, 262—265. — [3] Ber. 25, 3511. — [4] Ber. 26, 560—562.

Destillation der Glycolsäure unter vermindertem Druck entsteht das in vorstehender Mittheilung erwähnte, in Chloroform lösliche *Diglycolid*, dessen Schmelzpunkt Verfasser zu 82 bis 83° angiebt. Schon Heintz [1]) hat diesen Körper unter den Händen gehabt. *Ht.*

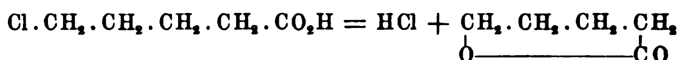
T. Purdie. Resolution of Lactic Acid into its optically active Components [2]). — Purdie und Walker [3]) haben früher die inactive Milchsäure in ihre optisch activen Componenten vermittelst ihrer Strychninsalze zerlegt. Es ist dem Verfasser, nach zahlreichen Versuchen über die günstigsten Bedingungen, gelungen, das inactive Zinkammoniumlactat durch directe Krystallisation zu spalten. Zu diesem Zwecke wird die genügend concentrirte Lösung mit einigen Kryställchen vom activen Salz (aus Strychninsalz gewonnen) versetzt. War links- oder rechtsdrehendes Salz eingesäet worden, so scheiden sich zuerst nur Krystalle des entsprechenden Doppelsalzes aus. Waren Splitter von beiden Salzen zugesetzt, so krystallisirt ein Gemisch beider Salze aus. Zusatz von einem Krystall des inactiven Salzes bewirkt eine Ausscheidung des unzerlegten Doppelsalzes. Die activen Salze können nicht aus Wasser, wohl aber aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt werden. Die Formel derselben ist $(C_3H_5O_3)_3ZnNH_4, 2H_2O$. Sie krystallisiren in kurzen, sechs- oder achtseitigen Prismen oder Tafeln. Das inactive Zinkammoniumlactat enthält 3 Mol. Krystallwasser. Es ist nicht luftbeständig und giebt an Alkohol das Krystallwasser ab; es unterscheidet sich auch hierdurch von den activen Salzen. In ammoniakalischer Lösung scheidet es ein basisches Salz, $Zn(C_3H_5O_3)_2.NH_3, 2H_2O$, ab. Aus den activen Doppelsalzen wurden die Säuren frei gemacht und dann in reine Zinklactate übergeführt. Sie besitzen die Zusammensetzung $(C_3H_5O_3)_2Zn, 2H_2O$, während das inactive Lactat mit 3 Mol. Wasser krystallisirt. *Ht.*

F. Araki. Beiträge zur Kenntnifs der β-Oxybuttersäure und ihres Verhaltens im Organismus [4]). — Zu den Versuchen diente die durch Reduction des Acetessigesters mit Natriumamalgam dargestellte Säure. Bei der Destillation einer 1 proc. wässerigen Lösung wird ein Theil der Säure in *α-Crotonsäure* umgewandelt. β-oxybuttersaures Calcium wurde der Fäulnifs unterworfen, unter den Producten wurden sicher nachgewiesen: Kohlendioxyd, Grubengas, Wasserstoff, Stickstoff und Essigsäure; es darf also angenommen werden, dafs β-Oxybuttersäure durch Fäulnifs in 2 Mol. Essigsäure gespalten wird und diese selbst sofort der

[1]) Ann. Phys. (1860) **109**, 484. — [2]) Chem. Soc. J. **63**, 1143. — [3]) Daselbst **61**, 754. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 1—12.

Fäulnifs unterliegen, wobei Methan neben Kohlendioxyd stets auftreten. Versuche, in denen β-oxybuttersaures Natron Thieren subcutan beigebracht wurde, haben ergeben, dafs bei der Oxydation der β-Oxybuttersäure im Organismus Acetessigsäure als Zwischenstufe auftritt. *Ld.*

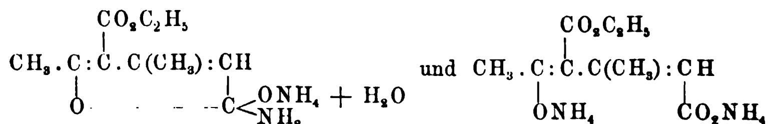
Robert Funk. Ueber eine Darstellung von δ-Valerolacton [1]). — Durch Einwirkung von Salzsäure auf γ-Phenoxyvaleriansäure erhielt Verfasser *δ-Chlorvaleriansäure*, die in einer Kältemischung erstarrt und wenig über 0° schmilzt. Wird sie trocken destillirt, so spaltet sich Salzsäure ab unter Bildung von δ-Valerolacton:



$$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H = HCl + \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2 \quad O\text{———}CO}$$

Es siedet bei 230°. Die von Weidel [2]) durch Reduction von Nicotinsäure erhaltene Verbindung $C_5H_8O_2$ kann nicht, wie dieser annimmt, Valerolacton sein, denn sie siedet beträchtlich höher. *Ht.*

Wilhelm Kerp. Zur Kenntnifs der Einwirkung von Ammoniak auf das Mesitenlacton und seine Derivate [3]). — Die Untersuchung schliefst sich der von Anschütz, Bendix und Kerp [4]) an und war in erster Linie vorgenommen, um die Constitution der von Hantzsch [5]) als „basisches Ammoniumsalz der Oxymesitendicarbonäthersäure", vom Verfasser als mesitencarbaminäthersaures Ammonium bezeichneten Verbindung festzustellen. Es lag die Wahl zwischen folgenden zwei Formeln vor:

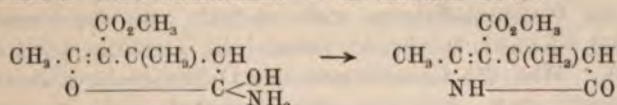


$$CH_3.C:C(CO_2C_2H_5).C(CH_3):CH \;(O\text{———}C{<}^{ONH_4}_{NH_2}) + H_2O \quad \text{und} \quad CH_3.C(ONH_4):C(CO_2C_2H_5).C(CH_3):CH.CO_2NH_4$$

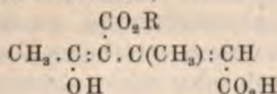
Es ist nicht gelungen, die Frage sicher zu lösen, doch sprechen die Resultate zu Gunsten der ersten Formulirung. Das Mesitenlacton selbst besitzt nicht die Fähigkeit, Ammoniak zu addiren. Die Reaction ist von den Abkömmlingen desselben nur den Estern der Isodehydracetsäure eigenthümlich. Der Aethylester vereinigt sich mit Ammoniak zu dem eben erwähnten Salze, das bei 94 bis 95° schmilzt. Die entsprechende Verbindung aus dem Methylester schmilzt bei 108 bis 110°. Durch Einwirkung von Lösungen der Schwermetallsalze auf diese Verbindungen entstehen die betreffenden Salze der Mesitencarbaminäthyläther- resp. -methyläthersäure, indem Ammonium durch Metall ersetzt wird. Die

[1]) Ber. 26, 2574—2576. — [2]) JB. f. 1890, S. 1726. — [3]) Ann. Chem. 274, 267—284. — [4]) Daselbst 259, 148. — [5]) Daselbst 222, 1.

Bleisalze krystallisiren mit 1 Mol. H_2O, das Cadmiumsalz der Methyläthersäure mit 3 H_2O. Wird das Bleisalz der letzteren in Aether suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, so bildet sich die freie *Mesitencarbaminmethyläthersäure*, die beim Abdunsten des Aethers in Nadeln erhalten wird. Diese schmelzen bei 92° unter lebhafter Ammoniakentwickelung, und hierbei wird der bei 67° schmelzende Isodehydracetsäuremethylester rückgebildet. Dieselbe Zersetzung findet statt beim Kochen mit Wasser oder Schütteln mit wässeriger Salzsäure. In entsprechender Weise wurde die *Mesitencarbaminäthyläthersäure* erhalten. Sie schmilzt bei 82° unter Rückbildung des Isodehydracetsäureäthylesters. Beim Versuch, die erstgenannte Säure mit Salzsäure und Alkohol zu esterificiren, wurde neben rückgebildeter Isodehydracetsäureester der bei 202° schmelzende Oxylutidincarbonsäureester erhalten. Hierbei geht das Lacton — jedenfalls unter intermediärer Wasseraufnahme — in Lactam über:



Die *Oxymesitendicarbonäthersäuren*,



wurden in der von Hantzsch angegebenen Weise bereitet. Die Methyläthersäure schmilzt bei 73°, die Aethyläthersäure bei 72°. Mit Ammoniak regeneriren die Säuren das wasserfreie mesitencarbaminäthersaure Ammonium. Die Salze der Säure enthalten 1 Aeq. Metall. Die Versuche, das Vorhandensein der alkoholischen Hydroxylgruppe nachzuweisen, waren erfolglos. Schliefslich wurde die Einwirkung von Ammoniak auf Brommesitenlacton und Bromisodehydracetsäureester untersucht. Das erstgenannte addirt nicht Ammoniak in der Kälte, in der Wärme bildet sich das entsprechende Lactam, *Monobrompseudolutidostyril*, $C_7H_8Br_7NO$, das bei 186 bis 187° schmilzt. Durch Brom wird dieses in *Dibrompseudolutidostyril*, $C_7H_7Br_2NO$, welches bei 235° schmilzt, übergeführt. Analog wird der Bromisodehydracetsäureäthylester durch Ammoniak in der Wärme in *Bromoxylutidincarbonsäureester*, $C_{10}H_{12}BrNO_3$ (Schmelzp. 157°), übergeführt. In der Kälte dagegen entsteht *brommesitencarbaminäthyläthersaures Ammonium*. Das entsprechende Bleisalz enthält kein Wasser, woraus gefolgert wird, dafs das Wasser in den entsprechenden bromfreien Ver-

bindungen nicht Constitutionswasser, sondern nur Krystallwasser ist. Die freie Säure konnte nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isodehydracetsäureester sowie auf Bromisodehydracetsäureester (in der Kälte) findet also Salzbildung statt durch Addition von Ammoniak an ein Lacton, ohne Sprengung der Lactonbindung. *Ht.*

M. Fileti. Ueber Oxybehensäure [1]). — Monochlor- und Monobrombrassidinsäure werden durch concentrirte Schwefelsäure so verändert, dafs dadurch eine Säure entsteht, welche *Oxybehensäure* genannt werden kann; sie schmilzt bei 83 bis 84° und ist nach der Formel $C_{22}H_{42}O_3$ zusammengesetzt. Die Oxybehensäure ist unzweifelhaft mit der von Holt und Baruch [2]) aus Behenolsäure erhaltenen, als *Oxybrassidinsäure* bezeichneten Säure identisch; denn beide Säuren liefern denselben Aethylester und verhalten sich gleich gegen Phenylhydrazin. Der Umstand, dafs die Reaction, bei der die Oxybehensäure gebildet wird, glatt verläuft, ferner, dafs das Oxim zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als der Formel von Holt und Baruch entspricht, beweist die Richtigkeit der Formel $C_{22}H_{42}O_3$. Was die Constitution der Oxybehensäure betrifft, so ist ausgeschlossen, dafs das dem Carboxyl nicht angehörende Sauerstoffatom als Hydroxyl vorhanden ist; dasselbe kann nur entweder mit zwei Kohlenstoffatomen, wie in Anhydrosäuren, oder mit einem, wie in Ketonsäuren, verbunden sein; ob der Oxybehensäure die Ketonformel oder die Anhydrosäureformel zukommt, darüber kann man jetzt mit Sicherheit nicht entscheiden. *Ld.*

S. Fokyn [3]). Ueber die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat. — P. Bulitsch [4]) hatte durch Oxydation von Diallyloxalsäure mit Salpetersäure ein Tetraoxyoctolacton, $C_8H_{14}O_6$, und Salze der zugehörigen Säure erhalten, Schatzky [5]) dagegen bei der Behandlung der Diallyloxalsäure mit mangansaurem Kali nur Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen. Fokyn hat nun die Oxydation mit Kaliumpermanganat näher studirt und ist dabei ebenfalls zu einem Tetraoxyoctolacton, $C_8H_{14}O_6$, gekommen, das sich jedoch von dem von Bulitsch unterscheidet, und aufserdem zu einer Lactonsäure, $C_7H_{10}O_6$. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dafs die 1 proc. Permanganatlösung, welche 2 bis 3 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Diallyloxalsäure enthielt, tropfenweise zu der stark abgekühlten ver-

---

[1]) J. pr. Chem. **48**, 336—344. — [2]) Ber. **26**, 838; JB. f. 1893, S. 710. — [3]) J. pr. Chem. **48**, 522—533. — [4]) JB. f. 1890, S. 1388; daselbst sind auch die früheren Veröffentlichungen angeführt. — [5]) JB. f. 1885, S. 1434.

dünnten wässerigen Lösung von Diallyloxalsäure in Aetzkali hinzugefügt wurde. Hierbei beobachtet man momentane Entfärbung. Selbst nach dem Zusatz der ganzen Menge Kaliumpermanganat wurde keine violette Färbung der Lösung wahrgenommen. Das Gemisch blieb bis zum folgenden Tage stehen. Die Verarbeitung des Productes läfst sich auszüglich nicht wiedergeben und mufs aus dem Original ersehen werden. Nach Entfernung der entstandenen Ameisensäure, der unveränderten Diallyloxalsäure und der anorganischen Salze hinterbleibt ein durch Thierkohle zu entfärbender Syrup, welcher das Lacton und die Lactonsäure enthält. Zur Trennung dieser beiden wird die syrupöse Flüssigkeit in Wasser gelöst und in gelinder Wärme mit Baryumcarbonat versetzt, bis die Entwickelung von Kohlensäure aufhört; die filtrirte Lösung wird bis zur Bildung eines Häutchens eingedampft, dann zur Fällung des Baryumsalzes mit Alkohol und Aether versetzt. Nach mehrfacher Wiederholung der Behandlung mit Baryumcarbonat ist der unangegriffene Theil das reine Lacton. Die gefällten Baryumsalze werden in Wasser gelöst und mit Oxalsäure zersetzt, die überschüssige Oxalsäure mit Bleicarbonat, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die so erhaltene Lactonsäure wird mit Alkohol und Aether von anorganischen Beimengungen befreit und in ihr schwer lösliches Calciumsalz übergeführt (die Mutterlauge desselben giebt noch ein amorphes Salz, welches wahrscheinlich ein Gemenge der Salze der Lactonsäure und des Octolactons ist). Die freie Lactonsäure, $C_7H_{10}O_6$ (wahrscheinlich $CH_2OH-\overbrace{CH-CH_2-C}^{O}(OH)-CH_2-COOH$), wird erhalten durch Lösen des Calciumsalzes in warmem, Essigsäure enthaltendem Wasser, Fällen mit Oxalsäure, Filtriren, Eindampfen des Filtrats, Entfernung der überschüssigen Oxalsäure mit Bleicarbonat, des Bleies mit Schwefelwasserstoff, der anorganischen Reste mit Alkohol und Aether. Sie bildet einen gelblichen, sauer schmeckenden Syrup. Das *Calciumsalz*, $C_7H_{10}O_7Ca$, mit Hülfe von $Ca(OH)_2$ dargestellt, ist in Wasser sehr schwer löslich und kann von etwa beigemischtem Calciumcarbonat durch Behandlung mit etwas Essigsäure enthaltendem Wasser befreit werden. Das mit Aetzbaryt dargestellte *Baryumsalz*, $C_7H_{10}O_7Ba$, ist eine gummiartige Masse. In diesen Salzen ist die Säure also zweibasisch. Ebenso neutralisirt sie 2 Mol. Aetzkali. Dagegen wird durch Behandlung der Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte, Abfiltriren, Eindampfen und Fällen mit Alkohol das *Baryumsalz der einbasischen Säure*, $(C_7H_9O_6)_2Ba$, erhalten. Das

Tetraoxyoctolacton, $C_8H_{14}O_6 = CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2-C(OH)(CO)-CH_2-CH(O)-CH_2OH$, ist in reinem Zustande ein Syrup von süfsem Geschmack. Das krystallisirte *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_7)_2Ca + 2H_2O$, verliert das Wasser bei 120°. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{15}O_7)_2Ba$, ist eine gelbliche, glasartige, hygroskopische Masse. Salze von den Formeln $C_8H_{12}O_6\overset{II}{Me}$, $(C_8H_{13}O_6)_2\overset{II}{Me}$, $(C_8H_{13}O_7)_2\overset{II}{Me}_3$, wie sie das Lacton von Bulitsch giebt, bildet das mittelst Permanganat erhaltene Lacton nicht. Fokyn ist der Meinung, dafs das Lacton von Bulitsch eine andere Structur habe, etwa $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-C(CO)(OH)-CH(OH)CH(O)-CH_3$, in Folge von Hydratation und Dehydratation bei der Einwirkung der Salpetersäure. *S.*

Ketonsäuren.

C. A. Bischoff und P. Walden. Anwendung der dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivate [1]). — Wie die dynamische Hypothese es erfordert, zeigt von vier untersuchten Ketonsäuren die Lävulinsäure die geringste, die Aethyllävulinsäure die gröfste, die Mono- und Dimethyllävulinsäure eine dazwischen stehende Neigung zur Lactonbildung. Als fernerer Beweis wird die Reaction zwischen Natriummalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester angeführt, bei welcher überwiegend die Verkettung an der α-Stelle der Isobuttersäure eintritt. Dagegen verläuft die Reaction mit Acetessigester ganz nach der Theorie in dem entgegengesetzten quantitativen Verhältnifs, die Verkettung an der β-Stelle überwiegt. Auch bei Ringschliefsungen werden die bevorzugt, welche nur zwei Methylgruppen im Ringe haben, vor denen, in welchen vier solcher Gruppen am Ringe hängen. Versuche über die beiden Dimethylbernsteinsäuren zeigen, dafs sich die Antisäure leichter anhydrisirt als die Parasäure. *v. Lb.*

L. Simon. Ueber einige Abkömmlinge der Pyrotraubensäure [2]). — Dem Verfasser ist es gelungen, die Pyrotraubensäure in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Sie ist fast farblos, erstarrt in der Nähe von 0° und schmilzt bei 10,8°. Bei der Auflösung in Wasser und Basen giebt sie folgende Wärmetönungen: $C_3H_4O_3 + aq = 4{,}4$ cal.; $C_3H_4O_3 + NaOH\,aq = 11{,}0$ cal.; $C_3H_4O_3 + KOH\,aq = 10{,}9$ cal.; $C_3H_4O_3 + \frac{1}{2}Ba(OH)_2\,aq = 12{,}5$ cal.

---

[1]) Ber. 26, 1452—1460. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 111—112.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr verdünnter alkalischer Lösung entsteht essigsaures Kalium. Das *Phenylhydrazon* des *Brenztraubensäureäthylesters* bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 114°. Anilin wirkt schon in der Kälte auf Brenztraubensäureäthylester in alkoholischer Lösung ein und erzeugt zwei gelbe krystallisirte Producte, welche bei 144 und 250° schmelzen und von dem Brenztraubensäureanilid verschieden sind. *O. H.*

L. Simon. Ueber die Bereitung von Brenztraubensäureamylester [1]). — Man erhitzt reine Brenztraubensäure und Amylalkohol in theoretischer Menge unter vermindertem Druck am aufsteigenden Kühler einige Stunden lang zum Sieden. Dann destillirt man *langsam* unter Benutzung eines Le Bel'schen Kugelaufsatzes bei 10 bis 15 mm Druck. Zuerst geht etwas Wasser über, dann der Ester zu 99 Proc. der theoretischen Ausbeute. Im ersten Theile des Versuches geht die Esterisirung nur bis zu der Grenze, welche durch das entstandene Wasser gezogen wird; im zweiten Theile wird dieses abdestillirt; Alkohol und Säure wirken von Neuem auf einander, und das jetzt abermals gebildete Wasser destillirt mit dem Ester über. Vermuthlich wird sich diese einfache Methode stets anwenden lassen, wenn die Säure, der Alkohol, sowie der entstehende Ester weniger flüchtig sind als das Wasser. *O. H.*

P. Genvresse. Sur l'éther pyruvique et sur son produit de condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique [2]). — Der Brenztraubensäureäthylester, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff erhalten, ist löslich in Wasser und siedet fast unzersetzt bei 144°. Wird der Ester mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und längere Zeit stehen gelassen, so bildet sich hauptsächlich der *Aethylester* einer *Methylpentenondisäure*,

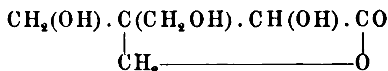
$$\begin{array}{l} CH_3.C.CO_2C_2H_5 \\ \| \\ CH.CO.CO_2C_2H_5, \end{array}$$

welcher unter 20 mm Druck bei 170 bis 172° siedet und bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 225° destillirt. Die durch Verseifen erhaltene *freie Säure* ist syrupförmig und unlöslich in Wasser. Es wurden das *Silbersalz*, $C_6H_4O_5Ag_2$, und das *Kupfersalz*, $C_6H_4O_5Cu + 2,5 H_2O$, der Säure dargestellt. *Ht.*

H. Hosaeus. Ueber die Synthese des Formaldehydbrenztraubensäurelactons [3-3-3-Trimethylol-2-Milchsäurelacton] [3]). —

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 136—137. — [2]) Daselbst, S. 377—380. — [3]) Ann. Chem. 276, 79—82.

In Gegenwart von Kalk condensirt sich Formaldehyd mit Brenztraubensäure zu einer Verbindung $C_6H_{10}O_5$, einem Lacton, welches bei 110° schmilzt und mit Alkalien Salze einer Oxysäure, $C_6H_{12}O_6$, giebt. Aus seinem Verhalten ergiebt sich, dafs weder die CO- noch die CH_3-Gruppe der Brenztraubensäure darin als solche vorhanden sind. Die Constitution der Verbindung ist wahrscheinlich folgendermafsen auszudrücken:



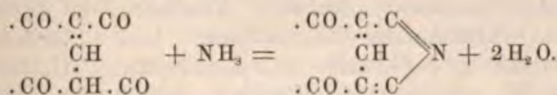
und sie wäre demnach als *Trimethylol-milchsäurelacton* zu bezeichnen. *Ht.*

Otto Büchner. Beitrag zur Kenntnifs der Trichlorbrenztraubensäure [1]). — Die Säure wurde erhalten durch Sättigen einer wässerigen Chlorfumarsäurelösung mit Chlor. Sie schmilzt bei 102° und ist identisch mit der „Isotrichlorglycerinsäure" von Schreder [2]), sowie mit der Säure aus Trichloracetylcyanid [3]). Von Alkalien wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Chloroform und Oxalsäure gespalten. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie Milchsäure. Der *Aethylester* ist ein Oel und siedet unter 21 mm Druck bei 110°. Mit Wasser giebt der Ester ein bei 34,5° schmelzendes Hydrat, $CCl_3.C(OH)_2.CO_2C_2H_5$. *Ht.*

L. Claisen. Ueber die Oxymethylenderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers [4]). — Versuche, die Oxymethylenderivate des Acetessigesters, der 1-3-Diketone und des Malonsäureesters in gewöhnlicher Weise darzustellen, führten nicht zum Ziele. Die Verbindungen wurden aber erhalten unter Anwendung von Orthoameisenäther bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach folgendem Schema: $(.CO)_2CH_2 + (C_2H_5O)_2:CH.OC_2H_5 = (.CO)_2C:CH.OC_2H_5 + 2C_2H_5.OH$. Es werden also zunächst die Aether der Oxymethylenverbindungen erzeugt. Diese sind aber ziemlich unbeständig und werden von Wasser in Alkohol und die freien Oxymethylenverbindungen zerlegt. *Aethoxymethylenacetessigester*, $(C_6H_8O_3):CH.OC_2H_5$, siedet bei 265 bis 266° und giebt mit Phenylhydrazin einen Pyrazolcarbonsäureester. *Oxymethylenacetessigester* ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich in Natriumcarbonat leicht löst. Der Siedepunkt liegt bei 200°. *Aethoxymethylenacetylaceton*, $(C_5H_6O_2):CH.OC_2H_5$, siedet bei 256 bis 258°. Das freie *Oxymethylenacetylaceton* ist krystallinisch und

[1]) Ber. 26, 656—658. — [2]) JB. f. 1875, S. 578. — [3]) Claisen u. Antweiler, JB. f. 1880, S. 766. — [4]) Ber. 26, 2729—2735.

schmilzt bei 47°. Es ist eine noch stärkere Säure als der Oxymethylenacetessigester. Beim Malonsäureester erfolgt die Condensation schwieriger. Der *Aethoxymethylenmalonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2:C:CH.OC_2H_5$, siedet bei 280° und wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Wirkt Orthoameisensäureester auf Acetessigester bei Gegenwart von Acetylchlorid statt Essigsäureanhydrid ein, so verläuft die Reaction ganz anders. Es resultirt nämlich hierbei Aethoxycrotonsäureester, $CH_3.C(OC_2H_5):CH.CO_2C_2H_5$. Verfasser hat aus diesem die freie Aethoxycrotonsäure dargestellt und durch Destillation derselben über Kalk das Aethylderivat des dem Aceton isomeren, an sich nicht beständigen Alkohols, $CH_3.C(OH):CH_2$, erhalten. Diese von Faworsky in anderer Weise dargestellte Verbindung schmilzt bei 62° und spaltet sich mit verdünnten Säuren in Aceton und Alkohol. Verfasser hat weiter gefunden, dafs, gerade wie die Aldehyde sich mit z. B. Malonsäureester in doppelter Weise zu condensiren vermögen, entweder in äquimolekularem Verhältnisse oder in dem Verhältnisse von 1 zu 2 Mol., dies auch bei dem Orthoameisensäureäther der Fall ist. Beim längeren Kochen dieses mit Acetessigester oder Diacetylaceton und Essigsäureanhydrid bilden sich als Nebenproducte *Methenylverbindungen*, in denen die Gruppe CH mit zwei Resten des Complexes $CO.CH_2.CO$ verbunden ist. Noch leichter werden diese Körper gewonnen, wenn man die primären Producte, die Aethoxymethylenverbindungen, auf die Alkaliverbindungen des Acetessigesters, des Acetylacetons u. s. w. einwirken läfst. Der in der Weise gewonnene *Methenyldiacetessigester*, $(C_6H_9O_3):CH(C_6H_9O_3)$, ist krystallinisch und schmilzt bei 96°. Das *Methenyldiacetylaceton*, $(C_5H_6O_2):CH(C_5H_7O_2)$, bei 115° schmelzend, kann leicht durch Wasser in eine schön krystallisirende Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ (Schmelzp. 112°) verwandelt werden. Mit Ammoniak behandelt liefern diese Methylenverbindungen der 1-3-Diketone und Ketonsäureester (analog der Hantzsch'schen Synthese) Pyridinverbindungen:



Methenyldiacetessigester geht demnach, mit essigsaurem Ammoniak erhitzt, in Dimethylpyridindicarbonsäureester über. *Ht.*

J. U. Nef. Zur Kenntnifs des Acetessigesters [1]). — In einer

[1]) Ann. Chem. 276, 200—245.

ausführlichen Abhandlung versucht Verfasser, gestützt auf die Ergebnisse neuer experimenteller Untersuchungen, seine früher[1]) ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Acetessigesters als Hydroxylverbindung und den Verlauf der Acetessigestersynthesen gegenüber den Einwendungen Claisen's[2]), v. Pechmann's[3]), Michael's[4]) u. A. aufrecht zu halten und die Richtigkeit derselben zu beweisen. Die neuen Versuche beziehen sich vorerst auf die Einwirkung von Säurechloriden auf Acetessigestersalze. Unter den Reactionsproducten bei Anwendung von Benzoylchlorid ist der *β-Benzoyloxyisocrotonsäureester*, $CH_3.C(O.COC_6H_5):CH.COOC_2H_5$), bis jetzt übersehen worden. Aus Kupferacetessigester und Benzoylchlorid entsteht er in reichlicher Menge. Der Aether krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 43°. Er addirt in Chloroformlösung sofort 1 Mol. Brom; indessen spaltet das Dibromid Bromwasserstoff ab, das wieder eine partielle Benzoylabspaltung verursacht, wodurch ein complicirtes Reactionsgemenge entsteht. Acetylchlorid wirkt auf Kupferacetessigester unter Bildung von *β-Acetoxyisocrotonsäureester*, $CH_3.C(O.COCH_3):CH.COOC_2H_5$ (nicht Triacetylacetessigester, wie früher angenommen), ein. Er siedet bei 98° unter 12 mm Druck. Die Einwirkung von Brom findet in gleicher Weise wie auf die Benzoylverbindung statt, und das Reactionsproduct ist hauptsächlich ein Gemisch von α- und γ-Bromacetessigester, welcher Reactionsverlauf vom Verfasser ausführlich erläutert wird. Der genannte β-Acetoxyisocrotonsäureester entsteht auch direct aus Acetessigester und Essigsäureanhydrid, wodurch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe in Acetessigester nach Verfasser direct erwiesen wäre. Auch der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Acetessigestersalze entstehende *β-Carbäthoxyisocrotonsäureester*, $CH_3.C(O.COC_2H_5):CH.COOC_2H_5$, welchen Verfasser früher irrig als Acetylcarbintricarbonsäureester beschrieben hat, bildet ein Dibromid, das ziemlich beständig ist, aber doch Neigung zur Bromwasserstoffabspaltung besitzt. Verfasser hat weiter Versuche mit Formylessigester und Oxalessigester angestellt, um ihre Analogie mit Acetessigester klarzulegen. Natriumformylacetessigester und Chlorkohlensäureester setzen sich zu *β-Carbäthoxyacrylsäureester*, $C_2H_5OCO.O.CH:CH.CO_2C_2H_5$, um, der ein Dibromid bildet, das ziemlich beständig ist, aber doch wegen Bromwasserstoffabgabe nicht rein erhalten werden kann. Aus Natroxalessigester und Acetylchlorid

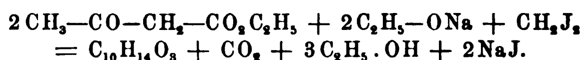
[1]) Ann. Chem. **266**, 105. — [2]) Ber. **25**, 1779. — [3]) Daselbst, S. **1041**. — [4]) J. pr. Chem. [2] **45**, 580; **46**, 189.

entsteht vorwiegend monoacetylirter Oxalessigester oder *Acetoxyfumarsäureester*, $C_2H_5O_2C.C(O.COCH_3):CH.CO_2C_2H_5$, der ein in Alkalien unlösliches Oel darstellt und gegen Brom sich wie die oben erwähnten Ester verhält. Nebenbei entsteht der *α-Acetyl-β-oxyfumarsäureester*, $C_2H_5CO_2.C(OH):C(COCH_3).CO_2C_2H_5$, welcher saure Natur zeigt, indem er sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten löst. Die Bildung des erstgenannten Esters ist nach Verfasser als eine directe Ersetzung des Metalls durch Acetyl anzusehen (hier Hauptreaction), während die α-Acetylverbindung (Nebenreaction), wie normal bei der Acetessigestersynthese geschieht, durch eine Addition des Chloracetyls und nachherige Abspaltung von Chlorwasserstoff entstände. Verfasser zieht aus seinen Versuchen den Schlufs, dafs der freie Oxalessigester eine Hydroxylgruppe enthält, mithin Oxyfumarsäureester ist. Dieser läfst sich in der That durch Phosphorpentachlorid in Chlorfumarsäureester überführen. Durch Umsetzung zwischen Silberoxalessigester und Jodäthyl bildet sich *Aethoxyfumarsäureester*, $C_2H_5CO_2.C(OC_2H_5):CH.CO_2C_2H_5$, der ein in Natronlauge unlösliches Oel darstellt, während der isomere von W. Wislicenus und Arnold[1]) aus Oxalessigester, Aethyljodid und Natriumäthylat dargestellte Aethyloxalessigester (α-Aethyl-β-oxyfumarsäureester), $C_2H_5CO_2.C(OH):C(C_2H_5).CO_2C_2H_5$, saure Eigenschaften besitzt. Der Aethoxyfumarsäureester bildet mit Brom ein Dibromid, welches bei niederer Temperatur gegen Wasser und Alkalien beständig ist, aber beim Destilliren unter vermindertem Druck zersetzt wird unter Bildung von α-Brom-β-äthoxyfumarsäureester, welcher zum Theil unter Kohlensäureabspaltung verseift wird. Versuche, die freie Aethoxyfumarsäure darzustellen, blieben ohne Erfolg. Es wurde bei der Verseifung nur Oxalessigsäure (Oxyfumarsäure) erhalten. — Schliefslich hat Verfasser versucht, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Silber-α-acetyl-β-oxyisocrotonsäureester eine directe Ersetzung des Metalls durch Alkyl zu erzielen. Eine solche findet in der That statt unter Bildung von *α-Acetyl-β-äthoxyisocrotonsäureester*, $CH_3.C(OC_2H_5):C(COCH_3).CO_2C_2H_5$. Der Ester wurde nicht rein erhalten, gab aber bei Verseifung die von Friedrich[2]) dargestellte Aethoxyisocrotonsäure, deren Schmelzpunkt bei 141° gefunden wurde. Zugleich bildet sich durch Addition von Jodäthyl *Aethylacetylacetessigester*, $CH_3.CO.C(C_2H_5)(COCH_3).CO_2C_2H_5$. Durch diese Versuche wird nach Verfasser endgültig bewiesen, dafs in den Acetessigester- resp. Oxalessig-

[1]) Ann. Chem. 246, 337. — [2]) JB. f. 1883, S. 1056.

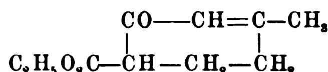
estersalzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist, und ferner, dafs der freie Acetessigester, sowie auch Oxalessigester hydroxylhaltig ist. Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf diese Salze findet gleichzeitig eine theilweise Ersetzung des Metalls und eine Addition mit darauf folgender Abspaltung von Salzsäure statt. *Ht.*

C. Th. L. Hagemann. Ueber die Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester[1]). — Durch Behandlung von Natriumacetessigester mit Methylenjodid nach dem Verfahren von Conrad und Limpach[2]) erhält man ein flüssiges Reactionsproduct von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$, also entstanden nach der Gleichung

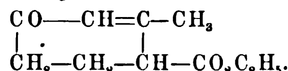


$$2\,CH_3-CO-CH_2-CO_2C_2H_5 + 2\,C_2H_5-ONa + CH_2J_2 = C_{10}H_{14}O_3 + CO_2 + 3\,C_2H_5.OH + 2\,NaJ.$$

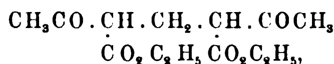
In reinem Zustande ist dieses Product eine farblose, ölförmige, neutrale Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch und äufserst bitterem Geschmack. Das specifische Gewicht ist $d_4^{16,1} = 1,0791$ und der Brechungscoëfficient für Natriumlicht $n_{16,1} = 1,4852$. Die Flüssigkeit ist eine Mischung zweier isomerer Ester, nämlich von *3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-6-carbonsäureester*,



und *3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-4-carbonsäureester*,

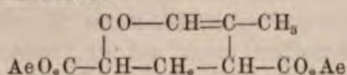


Man trennt dieselben durch Ausschütteln ihrer ätherischen Lösung mit kalter Natronlauge, wovon die erste Verbindung als β-Ketonsäureester aufgenommen wird, während die zweite darin unlöslich ist. Der 6-Carbonsäureester wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefällt und bildet dann ein bräunliches Oel, das unter 22 mm Druck bei 150 bis 152° siedet und in alkoholischer Lösung mit Eisenchloridlösung eine starke Rothfärbung giebt. Der in Natronlauge unlösliche 4-Carbonsäureester siedet unter 22 mm Druck bei 148 bis 152° und unter gewöhnlichem Druck, wie die isomere Verbindung, bei 265 bis 270°; er färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Die Bildung der beiden Ester findet wohl in folgender Weise statt: Zunächst verknüpft das Methylen 2 Mol. Acetessigester zu *Diacetylglutarsäureester*,

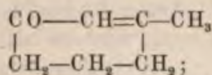


[1]) Ber. 26, 876—890. — [2]) JB. f. 1878, S. 706.

welcher aus 1-Methyl und 6-Carbonyl spontan Wasser abspaltet und den Dicarbonsäureester



erzeugt. Dann macht das entstandene Wasser aus noch unverbrauchtem Natriumacetessigester Natriumhydroxyd frei, welches zum Theil das eine, zum Theil das andere Carboxäthyl verseift; endlich wird noch Kohlensäure abgespalten. Die Trennung der Ester durch Natronlauge ist übrigens wegen unvermeidlicher Verseifung mit grofsen Verlusten verbunden. Die Verseifungsgeschwindigkeiten beider Ester, mit Zehntelnormal-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt, erwiesen sich als nahezu gleich grofs. Die freien Ketonsäuren wurden nur als dicke Oele erhalten. Sie sind sehr unbeständig; sie zersetzen sich schon bei längerem Stehen an der Luft, rasch bei 70° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung und Hinterlassung eines neutralen Oeles von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O$. Letzteres ist *3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen*,



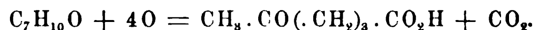
aus beiden Säuren entsteht die nämliche Verbindung. Man gewinnt sie zweckmäfsig durch Kochen des rohen, nicht mit Natronlauge behandelten Estergemisches mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflufskühler bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung. Man destillirt hierauf mit Wasserdampf, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Kali und extrahirt mit Aether. Der schon ziemlich reine Aetherrückstand giebt bei der fractionirten Destillation 81 Proc. der theoretischen Menge an reiner Verbindung. Man kann auch den Ester in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge zersetzen, mit Schwefelsäure übersättigen und mit Dampf destilliren. Auf diese Weise kann die bei der Trennung der zwei Ester mit Natronlauge bleibende wässerige Salzlösung verarbeitet werden. Die Verbindung $C_7H_{10}O$ ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm und sehr charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 200 bis 201°. An der Luft verdunstet sie ziemlich rasch, und mit Wasserdampf geht sie leicht über. Ihr spec. Gew. ist $d_4^{20} = 0{,}9714$. Sie mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnifs und löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus wässeriger Lösung läfst sie sich durch Ausfällen mit Salzen oder Ausschütteln mit Aether unverändert wiedergewinnen. Die Verbindung reducirt

Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag. Sie addirt 1 Mol. Brom unter Bildung eines ziemlich unbeständigen flüssigen Bromides. Sie besitzt die Eigenschaften eines Ketons, indem sie sich mit Natriumbisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbindet. Die *Bisulfitverbindung* scheint in Wasser sehr leicht löslich zu sein und konnte nicht in festem Zustande erhalten werden. Das *Phenylhydrazon* bildet einen gelben, bald verharzenden Syrup. Das *Oxim*, $C_7H_{10}NOH$, wurde zunächst als Syrup erhalten. Zur Reinigung wurde es in wasserfreiem Aether gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das hierbei ausfallende *chlorwasserstoffsaure Salz*, $C_7H_{10}NOH, HCl$, wurde durch Ueberschichten seiner alkoholischen Lösung mit Petroläther umkrystallisirt und bildete dann farblose, glänzende, bei 158 bis 159° schmelzende, prismen- bis tafelförmige Krystalle. Beim Eintragen desselben in concentrirte Sodalösung scheidet sich das freie Oxim in Gestalt eines weifsen, bald krystallinisch werdenden Niederschlages aus. Das Oxim schmilzt bei 88 bis 89°. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton sehr leicht, schwerer in Petroleumäther. Aus ätherischer Lösung wird es bei langsamem Verdunsten zuweilen in grofsen Zwillingskrystallen von kurz-prismenförmigem Habitus und dem Schmelzp. 85 bis 86° erhalten. — Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird das Keton zu *Bernsteinsäure*, *Essigsäure* und *Kohlensäure* oxydirt:



$$C_7H_{10}O + 7O = C_2H_4(CO_2H)_2 + CH_3.CO_2H + CO_2.$$

Als Nebenproduct entsteht in kleiner Menge ein gelber Körper, vielleicht *Toluchinon*. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur wird das Keton in *γ-Acetobuttersäure* [1]) und Ameisensäure, bezw. Kohlensäure übergeführt:



$$C_7H_{10}O + 4O = CH_3.CO(.CH_2)_3.CO_2H + CO_2.$$

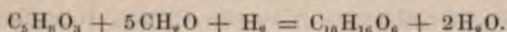
Mit überschüssigem Permanganat in der Wärme geht die Oxydation weiter; statt der γ-Acetobuttersäure werden dann wieder ihre Spaltungsproducte Essigsäure und Bernsteinsäure erhalten. *O. H.*

P. Rave und B. Tollens. Ueber ein Lacton aus Formaldehyd und Lävulinsäure (Anhydro-5, 5, 5, 3, 3-pentamethylol-4-hydroxyvaleriansäurelacton) [2]). — Verfasser haben aus Formaldehyd und Lävulinsäure durch Condensation mit Baryt ein krystallisirtes Product erhalten, dessen Entstehung ganz analog demjenigen des

---

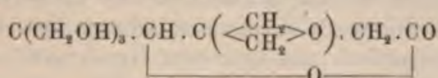
[1]) JB. f. 1882, S. 870. — [2]) Ann. Chem. **276**, 69—75.

Pentaerythrits[1]) aus Acetaldehyd und Formaldehyd ist. Die Substanz, welche Täfelchen bildet, die bei 174 bis 176° schmelzen, zeigt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_6$, welche durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Sie ist also nach folgender Formel entstanden:



$$C_5H_8O_3 + 5CH_2O + H_2 = C_{10}H_{16}O_6 + 2H_2O.$$

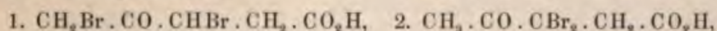
Sie ist neutral und verhält sich wie ein Lacton. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bildet die Verbindung ein *Triacetat*, $C_{10}H_{13}O_3(C_2H_3O_2)_3$. Als wahrscheinliche Constitutionsformel für das Lacton stellen Verfasser die Formel



$$C(CH_2OH)_3.CH.C\left(<{CH_2 \atop CH_2}>O\right).CH_2.CO$$

auf und bezeichnen es als *Anhydro-pentamethylolhydroxyvaleriansäurelacton*. Es wäre durch Anhydrisirung einer intermediär gebildeten Hexaoxysäure entstanden. *Ht.*

Ludwig Wolff. Ueber die Constitution der Dibromlävulinsäure[2]). — Die Dibromlävulinsäure aus Lävulinsäure und Brom erleidet beim Kochen mit Wasser eine merkwürdige Zersetzung; es entsteht hierbei Diacetyl und Glyoxylpropionsäure. Die Frage über die Constitution dieser Säure, für welche eine der folgenden Formeln möglich ist:



$$1.\ CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.CO_2H, \quad 2.\ CH_3.CO.CBr_2.CH_2.CO_2H,$$

gewinnt durch genannten Umstand an Interesse. Verfasser hat versucht, die Frage durch Oxydation der Säure zu lösen. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, zerfällt sie, wobei die Hauptproducte Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure sind und als Zersetzungsproducte dieser Oxalsäure und Fumarsäure. Dibrombernsteinsäure oder Abkömmlinge derselben entstehen nicht, und Verfasser sieht darin einen Beweis für Formel 1. Die Bildung des Dibromdinitromethans kann nicht befremdend sein, da dieser Körper sich leicht aus Aethylenbromid, Tribromanilin und anderen Verbindungen bildet, bei denen einzelnen Kohlenstoffatomen nur je ein Bromatom zugewiesen ist. Das Dibromdinitromethan erstarrt beim Abkühlen und schmilzt bei 100°. Verfasser bestätigt die Angabe von Losanitsch, dafs Kaliumhydrat den Nitrokörper in das Kaliumsalz des Bromdinitromethans überführt, dafs aber aus der Lösung mit verdünnten Säuren das Dibrom-

[1]) JB. f. 1893, S. 659. — [2]) Ber. 26, 2216—2221.

dinitromethan regenerirt wird. Der Abhandlung schliefst Verfasser einige kurze Mittheilungen über Tetrinsäure an. *Ht.*

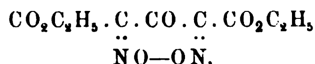
Wilhelm Wislicenus und August Grofsmann. Ester der Oxalessigsäure[1]). — Bisher war nur der Diäthylester der Oxalessigsäure bekannt. Es lassen sich natürlich leicht auch andere Ester mit beliebigen Alkoholradicalen darstellen. Die Verfasser haben einige solche bereitet. *Oxalessigsäuremethylester*, $CH_3O.CO.CO.CH_2.CO.OCH_3$, aus Methyloxalat, Methylacetat und Natrium oder Natriumäthylat und Zersetzen der gebildeten Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt in Nadeln, die bei 74 bis 75° schmelzen, und bildet eine in grünen Nädelchen krystallisirende Kupferverbindung. Das *Phenylhydrazon* des Esters ist identisch mit dem von Buchner[2]) aus Acetylendicarbonsäureester erhaltenen und giebt, über den Schmelzpunkt erhitzt, *Phenylpyrazoloncarbonsäuremethylester*, der bei 197° schmilzt. *Oxalessigamylester*, aus den Amylestern der Oxalsäure und Essigsäure, ist flüssig und siedet unter 23 mm Druck bei 167°. *Oxalessigsäureäthylmethylester*, $C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO.OCH_3$, unter Anwendung von Aethyloxalat und Methylacetat bereitet, bildet ein Oel, das unter 22 mm Druck bei 130° siedet. Das Phenylhydrazon dieses Esters müfste sich unter Austritt von Methylalkohol zu demselben Phenylpyrazoloncarbonsäureäthylester condensiren, der aus Oxalessigester entsteht. In der That wurden völlig identische Producte erhalten. *Ht.*

N. Kishner. Untersuchungen einiger Derivate des Succinylbernsteinsäureesters[3]). — Um den Succinylbernsteinsäureester in einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12} zu überführen, versuchte Verfasser denselben durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 225° zu reduciren, erhielt aber nur zwischen 200 bis 220° übergehende Producte. Die gleiche Reduction des Diketohexamethylens ergab nur Condensationsproducte. Durch Behandlung der letztgenannten Verbindung in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid wurde in geringen Mengen das *Tetrachlorid* $C_6H_8Cl_4$ (Schmelzp. 125,5°) erhalten. Das Hauptproduct war p-Dichlorbenzol. — Verfasser hat weiter Chlorkohlensäureester auf Natriumsuccinylbernsteinsäureester einwirken lassen und gelangte hierbei zu analogen Schlüssen wie Nef[4]). Unter Ersetzung des Natriums durch die Carbäthoxylgruppe entstand die Verbindung $C_{12}H_{14}O_6(CO_2C_2H_5)_2$,

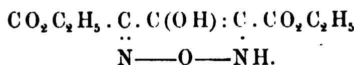
[1]) Ann. Chem. 277, 375—383. — [2]) JB. f. 1889, S. 2600. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 1893, I, S. 125—132; Ber. 26, Ref. 590. — [4]) Ann. Chem. 258, 261.

welche schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 127° bildet. Mit Phenylhydrazin giebt sie ein Pyrazolderivat. Wird sie mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung behandelt, so entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff, und die durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstandene Verbindung $C_{12}H_{12}O_6(CO_2C_2H_5)_2$ krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 129° schmelzenden Nadeln. Dieselbe ist ein Chinonhydrodicarbonsäurederivat. *Ht.*

Paul Henry und H. v. Pechmann. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonester[1]. — Bei Einwirkung rother Salpetersäure auf Acetondicarbonester oder dessen Mononitroverbindung entsteht das *Superoxyd* des *Dinitrosoacetondicarbonesters* neben Oxalsäure und dem sauren Ester der Mesoxalsäure. Zu je 30 g einer Salpetersäure, welche durch Einleiten von 20 bis 25 Proc. Stickstofftrioxyd in rothe rauchende Säure erhalten wird, läfst man unter Abkühlung und lebhaftem Umschütteln je 20 g alkoholfreien Acetondicarbonester tropfenweise zufliefsen. Nachdem Alles hinzugefügt ist, hält man 20 Minuten in der Kälte und giebt das Product in Eiswasser. — Das ausgeschiedene Superoxyd (33 Proc. des Ausgangsmaterials),



krystallisirt aus kochendem Alkohol in schwefelgelben Blättchen vom Schmelzp. 117 bis 118°, ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, leichter in den heifsen Lösungsmitteln. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser die unveränderte Substanz. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht Oxalsäure. Wird die bis zur Zersetzung unter starker Temperaturerhöhung gehende Einwirkung alkalischer Agentien durch Abkühlung und Verdünnung gemäfsigt, so zerfällt das Superoxyd in salpetrige Säure und Oxyisoxazoldicarbonester[2]. Alle Reductionsmittel greifen das Superoxyd schon in der Kälte an. Dasselbe macht aus äufserst verdünnter Jodwasserstoffsäure Jod frei und oxydirt die Leukofarbstoffe. Das Product der Reduction des Superoxyds ist der *Oxyazoxazindicarbonester*,



[1]) Ber. 26, 997—1008. — [2]) Ber. 24, 861.

Zur Darstellung werden je 20 g Superoxyd mit etwas Wasser angerührt und mit etwa 100 g käuflicher Natriumbisulfitlösung übergossen. Unter Temperaturerhöhung entsteht eine braune Lösung, welche man sofort abkühlt und 12 Stunden stehen läfst. Nach dieser Zeit hat sich die Flüssigkeit in einen dicken, aus verfilzten Nadeln des Reactionsproductes bestehenden Brei verwandelt. Ausbeute 65 bis 70 Proc. des Superoxyds. Weifse, seideglänzende Nadeln aus heifsem, verdünntem Alkohol. Schmelzp. 169°. Molekulargewicht berechnet 244, gefunden 246. Durch Bestimmung der Menge Jod, welche eine gewogene Quantität Superoxyd aus Jodwasserstoff frei macht, wurde dargethan, dafs der Ester die oben angenommene Zusammensetzung und nicht die des Dioximanhydrids besitzt. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Aether, Benzol, etwas in kochendem Wasser. Eisenchlorid färbt die wässerig-alkoholische Lösung intensiv violett. Verdünnte Alkali- und Alkalicarbonatlösungen nehmen den Körper auf, und aus diesen Lösungen fällt concentrirte Lauge weifses Alkalisalz aus, das beim Stehen allmählich unter gleichzeitiger Verseifung verschwindet. Das Verseifungsproduct ist eine aus Wasser krystallisirende Säure vom Schmelzp. 114°. Die neutrale Lösung des Esters in verdünnter Natronlauge giebt mit den meisten Schwermetallen amorphe Niederschläge, beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung tritt Spiegelbildung ein. — Die prächtig krystallisirende *n-Acetylverbindung*, $C_9H_{11}(C_2H_3O)N_2O_6$, erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man den Ester in 7 Thln. Essigsäureanhydrid auflöst und im Vacuum über Kalk verdunsten läfst. Schmelzp. 93°, löslich in Chloroform und Benzol, in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Ligroïn. Der Säurerest ist an den Stickstoff gebunden, da durch Eisenchlorid in den Lösungen eine rothe, für die Phenolnatur der Verbindung sprechende Färbung erzeugt wird. *n-Aethyl-oxyazoxazindicarbonester*, $C_{11}H_{16}N_2O_6$, entsteht beim Behandeln des getrockneten Monosilbersalzes des Esters mit Jodäthyl in der Wärme. Ausbeute 80 Proc. der angewandten Estermenge. Schmelzp. 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Eisenchlorid färbt die wässerig-alkoholische Lösung roth. Die in Wasser und Alkalien unlösliche *Benzoylverbindung* des *n-Aethylderivates*, $C_{18}H_{20}N_2O_7$, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. *Diäthyl-oxyazoxazindicarbonester*, $C_{13}H_{20}N_2O_6$, erhält man aus dem gelben Silbersalz der Monoäthylverbindung beim Digeriren mit Jodäthyl. Ausbeute 85 Proc. von der Monoäthylverbindung. Verfilzte Nadeln. Schmelzp. 72°,

Löslichkeitsverhältnisse wie beim Monoäthylderivat. Unlöslich in Alkalien; Eisenchlorid giebt keine Färbung. Der beschriebene Ester wird durch Erwärmen mit 10proc. Natronlauge zu *Diäthyl-oxyazoxazindicarbonsäure*, $C_9H_{12}N_2O_6$, verseift, welche bei 186,5° schmilzt und aus heifsem Wasser sich in farblosen, aus Täfelchen bestehenden Warzen ausscheidet. Bei der Destillation der Dicarbonsäure im luftverdünnten Raume wird ein dickflüssiges Product erhalten. Aus diesem wird durch Wasserdampf ein indifferentes Oel abgetrieben, während *Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure*, $C_8H_{12}N_2O_4$, vom Schmelzp. 109° zurückbleibt. Sie krystallisirt aus Wasser in derben, farblosen Nadeln. Das wässerige Destillat enthält *Diäthyl-oxyazoxazin*, $C_7H_{12}N_2O_2$, theils gelöst, theils in Form farbloser Oeltröpfchen suspendirt. Das mit Aether ausgezogene gereinigte Oel siedet bei 32 mm Druck bei 130,5°, bei 720 mm bei 215°. Es ist schwerer als Wasser, weder basisch noch sauer, wenig löslich in Wasser und besitzt schwachen, an Buttersäureester erinnernden Geruch. Wird das Oel in Salpetersäure (spec. Gew. 1,405) eingetragen, so wird es unter Temperaturerhöhung aufgenommen, und Wasser fällt aus der Lösung *Diäthyl-oxynitroazoxazin*, $C_7H_{11}(NO_2)N_2O_2$, in farblosen Blättchen. Diese Verbindung entsteht auch aus der Monocarbonsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure. Schmelzp. 69°. Unlöslich in Wasser, Alkalilauge und Säuren, löslich in den organischen Mitteln. *Hr.*

A. Angeli und E. Levi[1]) erhielten bei der Einwirkung von Jodsäure auf die nach den Angaben von v. Pechmann[2]) dargestellte Acetondicarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur als Hauptproduct *symmetrisches Tetrajodaceton*, $CJ_2H-CO-CHJ_2$, welches aus siedendem Eisessig in sehr schönen, gelb gefärbten, bei 142° schmelzenden, in heifsem Alkohol, Essigäther und Chloroform ziemlich leicht, in Benzol leicht, in Aceton sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Aceton liefert. Als Nebenproduct wird noch *symmetrisches Dijodaceton* vom Schmelzp. 62° gewonnen. *Wt.*

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Berthelot und Matignon[3]) haben die Glyoxylsäure (Dioxyessigsäure) einer sorgfältigen Analyse unterworfen und gleichzeitig ihre Verbrennungswärme bestimmt. Sie glauben hiernach

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 97. — [2]) JB. f. 1891, S. 1661. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 28, 139.

annehmen zu dürfen, dafs die wahre Constitutionsformel der *Glyoxylsäure* nicht $C_2H_4O_4$, sondern $C_2H_2O_3.H_2O$ ist, indem die Säure 1 Mol. Krystallwasser enthält. Für die beim Eintritt von Sauerstoff in eine chemische Verbindung resp. beim Ersatz von Wasserstoff in einer chemischen Verbindung durch die Hydroxylgruppe unter gleichzeitiger Bildung einer alkoholischen Function auftretende Bildungswärme fanden die Verfasser stets zwischen 39 Cal. und 45 Cal. variirende Zahlen. *Wt.*

P. F. Frankland und J. R. Appleyard. Salts of Glyceric Acid, active and inactive; Influence of Metals on the specific Rotation of active Acids [1]). — Die active rechtsdrehende Glycerinsäure wurde in früher angegebener Weise durch Mikroorganismencultur in einer Lösung von Calciumglycerat erhalten. Es wurden dargestellt und mit einander in Bezug auf Krystallwassergehalt, Löslichkeit und bei der activen Säure in Bezug auf Drehungsvermögen verglichen folgende Salze der rechtsdrehenden und der inactiven Glycerinsäuren: Calcium-, Baryum-, Strontium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Silbersalze. Die Löslichkeit der activen Salze ist durchweg gröfser als diejenige der inactiven Salze. Die auf das Drehungsvermögen sich beziehenden Resultate und die sich hieran knüpfenden Betrachtungen sind an anderer Stelle referirt. *Ht.*

P. Frankland und J. MacGregor. The Normal Butylic, Heptylic and Octylic Etheral Salts of active Glyceric Acid [2]). — Die Ester wurden durch Erhitzen der Säure mit dem betreffenden Alkohol im Rohre auf 150 bis 160° dargestellt. Die Bestimmungen beziehen sich auf Siedepunkt, specifisches Gewicht und Drehungsvermögen und schliefsen sich den früher gemachten Bestimmungen bei den activen Glycerinsäureestern mit kleineren Alkylen an. Der normale *Butylester* siedet unter 16 mm Druck bei 138°, der *Heptylester* unter 14 mm Druck bei 173 bis 175°, der *Octylester* unter 13 mm Druck bei 181 bis 183°. Das specifische Gewicht nimmt bei allen den untersuchten Estern mit dem Molekulargewicht ab und nähert sich allmählich 1. Das Drehungsvermögen wächst nicht mit zunehmendem Molekulargewicht, sondern erreicht sein Maximum beim Butylester. *Ht.*

Mich. Const. und Alex. Saytzeff. Ueber die Einwirkung von saurem Natriumsulfit und schwefliger Säure auf Oleïnsäure und Erukasäure [3]). — Mich. Const. und Alex. Saytzeff

---

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 296—318. — [2]) Daselbst, S. 1410—1418. — [3]) Chem. Centr. **64**, I, 637—638; J. russ. phys.-chem. Ges. **24**, 486—491.

führten *Oleïnsäure* durch 10 stündiges Erhitzen mit saurem schwefligsaurem Natrium im geschlossenen Rohre auf 175 bis 180° in die in farblosen, blätterigen Aggregaten krystallisirende, bei 51 bis 52° schmelzende *Elaïdinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, über. Das *Natrium-* und *Kaliumsalz* bilden silberglänzende Blättchen, das *Silbersalz* fällt als weifser Niederschlag nieder. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verwandelt die Elaïdinsäure sich in Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkte 99 bis 100°. Die *Erukasäure* wird durch Behandeln mit saurem schwefligsaurem Natrium in die schuppige, bei 65 bis 66° schmelzende Krystalle bildende *Brassoidinsäure* übergeführt, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in *Dioxybehensäure*, $C_{22}H_{44}O_3$, übergeht. Die Verfasser nehmen an, dafs die Bildung dieser geometrischen Isomeren durch intermediäre Bildung von Sulfosäuren vermittelt wird. *Wt.*

Mich. Schukowsky[1]). Oxydation der Brassidinsäure durch Chamäleon in alkalischer Lösung. — Mich. Schukowsky fand, dafs bei der Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Ausbeute an *Dioxybehensäure* von der Menge des vorhandenen Kalihydrats abhängig ist. Bei Anwendung von 75 proc. Kalihydrat (gleiche Mengen Brassidinsäure und Kaliumpermanganat vorausgesetzt) werden 20 Proc. der Brassidinsäure in eine *Dioxybehensäure* übergeführt, welche mit der aus Erukasäure und Isoerukasäure auf gleichem Wege erhaltenen Säure nicht identisch ist. Die hier gewonnene Dioxybehensäure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bildet tafelförmige, bei 99 bis 100° schmelzende Krystalle. Das *Natriumsalz* wird in Aggregaten von Krystallnadeln, das *Silbersalz* als weifser Niederschlag erhalten. *Wt.*

Alex. Crum Brown und James Walker. Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren[2]). — In gleicher Weise wie die Aethylalkaliumsalze der normalen, zweibasischen Säuren bei der Elektrolyse ihrer concentrirten wässerigen Lösungen als Hauptproducte die Diäthylester normaler Säuren derselben homologen Reihe liefern[3]), geben die entsprechenden Verbindungen der gesättigten secundären und tertiären Säuren die Diäthylester der symmetrisch alkylsubstituirten Säuren der Bernsteinsäurereihe. Die beiden Modificationen der *symmetrischen Dimethylbernsteinsäure* werden bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der

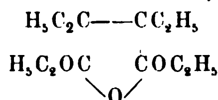
---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 639; J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 499—501. — [2]) Ann. Chem. 274, 41—71. — [3]) Daselbst 261, 107 ff.

Methylmalonsäure erhalten. 150 g dieses Salzes in 100 g Wasser gelöst wurden unter den früher angeführten Bedingungen [1]) der Elektrolyse unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben 60 g eines beinahe farblosen Oeles zurück, dessen Hauptantheil (34 g) beim Fractioniren zwischen 200 und 220° überging. Diese Portion wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung verseift und der Alkohol verjagt. Der Rückstand lieferte beim Ansäuern unter allmählichem Wasserzusatz eine weifse, flockige Masse. Die gereinigte Substanz stellt das Gemisch der isomeren Säuren dar, welche durch fractionirte Krystallisation aus wässeriger Lösung getrennt werden können. Die schwerer lösliche *Para-s-dimethylbernsteinsäure* [2]) schmilzt bei 193° unter Zersetzung und besitzt die Dissociationsconstante $K = 0{,}0208$. Die leichter lösliche *Anti-s-dimethylbernsteinsäure* (Schmelzpunkt 120 bis 121°, Dissociationsconstante $K = 0{,}0138$) krystallisirt in schönen Nadelbüscheln. Beide Säuren zeigten bei Titration mit Barytwasser gleiche Basicität. In ganz analoger Weise wurden aus dem Aethylkaliumsalz der Aethylmalonsäure die beiden optisch inactiven Modificationen der *Diäthylbernsteinsäure* erhalten. 150 g Estersalz lieferten 63 g des mit Aether ausgezogenen Productes, welches beim Fractioniren 40 g eines über 200° siedenden Oeles ergab. Das aus letzterem durch Verseifung erhaltene Säuregemisch wurde durch fractionirte Krystallisation aus wässeriger Lösung getrennt. Die schwerer lösliche *Para-s-diäthylbernsteinsäure* schmolz unter Zersetzung bei 192° und besafs die Dissociationsconstante $K = 0{,}0235$, die leichter lösliche *Anti-s-diäthylbernsteinsäure* zeigte den Schmelzpunkt 130° und $K = 0{,}0347$. *Tetramethylbernsteinsäure.* Die Darstellung des Ausgangsmaterials für die Synthese dieser Säure bietet Schwierigkeiten, weil die Halbverseifung des Diäthylesters der Dimethylmalonsäure nur ausführbar ist, wenn etwa ein Viertel der berechneten Menge von Aetzkali zu dem durch Eiswasser gekühlten, in der 15 fachen Menge Alkohol gelösten Diäthylester gegeben wird. Nach längerem Stehenlassen und vorhergehendem Aufkochen wird der Alkohol abdestillirt und zu dem Rückstande Wasser (doppelte Menge des angewandten Diäthylesters) hinzugesetzt. Der überschüssige Diäthylester bildet eine farblose, ölige Schicht, während das Aethylkaliumsalz in Lösung geht. Die abgetrennte, mit Aether ausgeschüttelte wässerige Schicht braucht zum Zwecke der Elektrolyse nur auf die

[1]) Ann. Chem. 261, 117. — [2]) Bischoff u. Hjelt, JB. f. 1888, S. 1907; Bischoff u. Voit, JB. f. 1890, S. 1446.

richtige Concentration eingedampft zu werden. Aus 200 g Diäthylester, welche in geschilderter Weise in das Aethylkaliumsalz übergeführt worden war, wurden durch Elektrolyse 60 g ätherisches Product und aus diesem 40 g über 200° siedendes Oel erhalten, das gröfstentheils zwischen 240 und 250° überging. Die Verseifung dieser Fraction wurde durch 20 stündiges Erhitzen mit dem gleichen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure bewirkt. Die in gewöhnlicher Weise abgeschiedene gereinigte Säure ist leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, Alkohol und Benzol lösen sie leicht, Aether schwieriger, kaltes Ligroin fast gar nicht. Verbrennung und Basicitätsbestimmung bestätigten die Formel $C_6H_{12}(COOH)_2$. Bei 195° schmilzt die Säure unter Zersetzung, ihr *Anhydrid* bildet aus heifsem Ligroin krystallisirt feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°. $K = 0{,}0311$. Die Synthese der *Tetraäthylbernsteinsäure* aus dem Aethylkaliumsalz der Diäthylmalonsäure geht nicht mit Leichtigkeit von statten. Das in beschriebener Weise erhaltene Oel, in welchem der Diäthylester genannter Säure vermuthet wurde, siedete im luftverdünnten Raume constant, ergab aber bei der Verbrennung eine der Formel $C_{14}H_{26}O_4$ entsprechende Zusammensetzung. Es reagirt neutral, besitzt schwachen, ätherischen Geruch, ist in Wasser unlöslich, mischbar mit Alkohol und Aether und hat bei 13,5° das spec. Gew. 1,0082 gegen Wasser von 4°. Im Gegensatz zum Diäthylester der Tetraäthylbernsteinsäure ist der Körper bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) nicht mischbar, wird aber bei höherer Temperatur von derselben angegriffen unter Bildung von Bromäthyl und einer anderen neutralen Substanz. Dieser krystallinische Körper, welcher das Hauptproduct der Reaction bildet, ist in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem Alkohol und Benzol mäfsig, in heifsem Benzol sehr löslich; er ist geruchlos, riecht jedoch beim Erwärmen dem Campher täuschend ähnlich. Er schmilzt bei 84,5°, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_3$. Die wasserhellen, monosymmetrischen Krystalle desselben sind von Hugh Marshall bestimmt worden. (Vgl. Original.) Molekulargröfse berechnet 212, gefunden 219 und 214. Da die Substanz von Basen gar nicht angegriffen, beim Kochen mit mäfsig starker Schwefelsäure verkohlt, aber nicht in anderer Weise verändert wird, so ist ihre Constitution mit der sonst nicht unwahrscheinlichen Formel des Anhydrids der Tetraäthylbernsteinsäure unvereinbar, ihr Verhalten entspricht vielmehr der Furfuranformel:



Aufser dem synthetischen Vorgange, welcher sich bei der Elektrolyse vollzieht, tritt immer Oxydation ein, welche die Entstehung von Kohlensäure und Wasser bewirkt. In fast allen Fällen werden ungesättigte Ester gebildet [1]), welche niedriger sieden als die entsprechenden synthetischen Ester. So wurde ***Methylacrylsäure*** in ziemlicher Menge aus dem Aethylkaliumsalz der Dimethylmalonsäure gebildet. Die freie Säure erstarrt in Eis und schmilzt wieder bei 14°. Ihr Calciumsalz ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Das Kaliumsalz krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Schuppen. Bei 130° verwandelt sich die Säure plötzlich in eine fast weifse, amorphe Masse [2]). ***Aethylcrotonsäure*** bildet sich bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure. Die gewonnene flüssige Säure siedete bei 204 bis 206° (uncorr.). Ihr Calciumsalz, $Ca(C_6H_9O_2)_2, 5H_2O$, krystallisirt in glänzenden Nadeln. Aus dem gereinigten Salz wurde die Säure fest und krystallinisch abgeschieden. Sie schmolz bei 41 bis 42°. Sie wurde noch weiter identificirt mit der von Fittig und Howe [3]) dargestellten Säure durch die Darstellung ihres Dibromürs (Schmelzpunkt 80°). Die Ausbeute an niedrig siedendem Ester ist bei Methyl- und Aethylmalonsäure viel kleiner als bei der Dialkylmalonsäure. Die zu erwartende Acrylsäure und Crotonsäure konnten nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden. Aus dem Aethylkaliumsalz der Sebacinsäure [4]) kann man bei sorgfältiger Arbeit die Ausbeute an *n-Dekahexadicarbonsäure*, $(COOH)(CH_2)_{16}COOH$, bis auf 40 Proc. des theoretischen Werthes steigern. Aus den niedriger siedenden Fractionen des ätherischen Auszuges konnte Sebacinsäure selbst nebst einer öligen Säure, $CH_2=CH(CH_2)_6COOH$, gewonnen werden. Das specifische Gewicht der letzteren ist 0,9240 bei 15,5° gegen Wasser von 4°. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, das in kochendem Wasser lösliche Baryumsalz hat die Zusammensetzung $Ba(C_9H_{15}O_2)_2$. Die Säure ist zweifellos ungesättigt und ein normales Nebenproduct der Elektrolyse. Von J. Shields [5]) wurden die Aethylkaliumsalze zweibasischer ungesättigter Säuren der Elektrolyse unterworfen, es

[1]) Ann. Chem. 261, 108 u. 109. — [2]) Fittig u. Engelhorn, Ann. Chem. 200, 70. — [3]) Ann. Chem. 200, 23. — [4]) Daselbst 261, 125. — [5]) Chem. Soc. J. 59, 737.

bildeten sich jedoch dabei keine synthetischen Producte, ebensowenig lieferten solche das Aethylkaliumsalz der Phtalsäure und der Benzylmalonsäure, der Weinsäure und der Dibrombernsteinsäure. Das Aethylkaliumsalz der Oxalsäure wurde nach der Methode von Claisen [1]) durch Einwirkung von Kaliumacetat auf den Diäthylester der Säure dargestellt. Es zeigte sich, dafs die von Claisen vermuthete Anwendbarkeit dieser Methode zur Darstellung der Aethylkaliumsalze anderer zweibasischer Säuren sich nicht bestätigt. Aethylkaliumoxalat wird bei der Elektrolyse ohne Bildung von synthetischen Producten in Aethylen, Wasser und Kohlensäure zersetzt. *Hr.*

Edv. Hjelt. Untersuchungen über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe [2]). — Um zu erfahren, in welcher Weise der Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in die Atomverkettung $\begin{matrix} >C.CO_2H \\ \cdot \\ >C.CO_2H \end{matrix}$ die Neigung zur Anhydridbildung beeinflufst, wurden die verschiedenen Säuren unter gleichen Umständen bei gleichen Temperaturen erhitzt und die gebildete Menge von Anhydrid bestimmt. Da die von Anschütz angegebene Methode, zweibasische Säuren von ihren Anhydriden durch Chloroform zu trennen, wegen der merklichen Löslichkeit verschiedener alkylsubstituirter Bernsteinsäuren in dem genannten Mittel nicht genügend genaue Resultate lieferte, so wurde die entstandene Anhydridmenge aus der durch den Wasserverlust bedingten Gewichtsabnahme berechnet. Bei einstündigem Erhitzen im Oelbade bei 160° gab

Brenzweinsäure	14,1	Proc. Anhydrid
Aethylbernsteinsäure	14,5	„ „
n-Propylbernsteinsäure	16,6	„ „
Isopropylbernsteinsäure	29,6	„ „
unsym. Dimethylbernsteinsäure . .	36,7	„ „

Bei 170° gab die erst bei 167° schmelzende Phenylbernsteinsäure 13,9 Proc. Anhydrid und die bei derselben Temperatur zur Vergleichung herangezogene Brenzweinsänre 18,95 Proc. Anhydrid. Unter Berücksichtigung der bei 200° ausgeführten Versuche ordnen sich nach zunehmender Neigung zur Anhydridbildung die Säuren in folgender Reihe an: Bernsteinsäure, Phenyl-, Methyl- und Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Dimethylbernsteinsäure, Phtalsäure. *Hr.*

---

[1]) Ber. 24, 127. — [2]) Ber. 26, 1925—1928.

Ryan, Marillier et Robelet. Production combinée d'acide oxalique et de cellulose. Französisches Patent Nr. 219727 vom 27. Februar 1892 und 3. Juni 1892 [1]). — Zerkleinertes Holz wird nicht mit Alkalien geschmolzen, sondern mit einer 8- bis 10 proc. Lösung von Pottasche oder einer Mischung von einem Drittel Pottasche und zwei Dritteln Soda unter Druck gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und möglichst stark concentrirt, am besten in gufseisernen Töpfen bis auf 250° erhitzt. Man erhält so Kalium- und Natriumoxalat. Behufs lebhafterer Oxydation ist es gut, allmählich etwas concentrirte Lauge zuzufügen. *S.*

E. Verson. Dei prodotti cristallini che mette il baco calcinato [2]). — Die an der *Kalksucht* erkrankten Seidenraupen überziehen sich nach dem Absterben mit einer krystallinischen Substanz, welche ein Oxalat des Magnesiums und Ammoniums, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_2O_4Mg, 5C_2O_4(NH_4)_2 + 10H_2O$. *Ld.*

E. Péchard [3]) beschrieb einige Verbindungen der Oxalsäure mit Titansäure und Zinnsäure. Er erhielt durch Fällen der Titansäure aus einer Titanchloridlösung mittelst Natriumcarbonat und Lösen derselben in einer heifsen Lösung von saurem oxalsaurem Kalium ein Salz von der Formel $2(C_2O_4HK)TiO_2.H_2O$, welches als *Kaliumoxalotitanat* bezeichnet werden kann, und welches farblose, trikline Krystalle bildet, die, unlöslich in Alkohol, sich leichter in heifsem als in kaltem Wasser lösen. Das Kaliumoxalotitanat wird ebenso wie die sich von demselben ableitenden Verbindungen durch Alkalien zersetzt. Das aus dem Kaliumsalz mittelst Baryumchlorids dargestellte *Baryumoxalotitanat*, $2(C_2O_4H_2)BaO.TiO_2$, ist ein weifser, krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. Die aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure frei gemachte *Oxalotitansäure*, $(C_2O_4H_2)_2TiO_2.2H_2O$, bildet lange, rasch verwitternde, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Die Lösung der Säure reagirt stark sauer und verbindet sich nur schwer mit Alkalien. Ebenso wie die Titansäure löst sich auch die gelatinöse Zinnsäure in saurem oxalsaurem Kalium, und man erhält so das *Kaliumoxalostannat*, $2(C_2O_4HK)SnO_2.5H_2O$, in weifsen, dem klinorhombischen System angehörigen, in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Krystallen. Das Salz verhält sich in seinen Eigenschaften ganz ebenso wie das Kaliumoxalotitanat, nur verwittert es schneller als jenes. Das Kaliumsalz läfst sich in das

[1]) Monit. scientif. 7, Lief. 614, S. 51. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **24**, 245—255. — [3]) Compt. rend. **116**, 1513.

Baryumsalz überführen, aus welchem sich die *Oxalozinnsäure* isoliren läfst. Dieselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen und ist in Wasser weniger leicht löslich als die Oxalotitansäure. Analoge Kieselsäureverbindungen zu erhalten, gelang dem Verfasser nicht. *Wt.*

Torquato Gigli. Ueber die Zersetzung der Oxalsäurelösungen [1]). — Bekanntlich zersetzen sich verdünnte Oxalsäurelösungen beim Aufbewahren und verlieren nach und nach ihre Acidität [2]). Verfasser fand in zersetzten wässerigen Oxalsäurelösungen (0,315 bis 6,3 g im Liter) keine Kohlensäure. Sterilisirte Lösungen in halbgefüllten, mit Baumwollpfropfen verschlossenen Flaschen, sowie Normaloxalsäure waren unbegrenzt haltbar, wenn sie nicht dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Im directen Sonnenlicht zersetzen sich auch sterilisirte Lösungen. In zerstreutem Tageslicht, im Halbdunkel, sowie im Dunkeln zersetzen sich nicht sterilisirte Lösungen unter Schimmelbildung. Aus den Untersuchungen des Verfassers geht hervor, dafs 1. Pilze wie directe Belichtung die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung veranlassen; 2. für die Schimmelbildung das Halbdunkel am günstigsten ist; 3. directes Licht am schnellsten Zersetzung bewirkt; 4. dem Sauerstoff der Luft wahrscheinlich eine zersetzende Wirkung nicht zugeschrieben werden kann; 5. dafs die muthmafslich entstandene Kohlensäure vielleicht durch Pilze verbraucht worden (?) oder (bei directer Belichtung) abgedunstet ist. Vielleicht auch wird die Oxalsäure unter Reduction zersetzt nach der Gleichung $C_2H_2O_4 = 2CO + H_2O + O$, ähnlich wie im Lichte Salze der Edelmetalle, Ferrisalze und Chlorophyll. *O. H.*

F. Kehrmann und N. Pickersgill. Einige neue Doppelsalze der Oxalsäure [3]). — Versetzt man eine wässerige Lösung von 1 Thl. Kaliumferrioxalat mit gesättigter Kochsalzlösung, 2 bis 3 Thle. Chlornatrium enthaltend, und dampft bis zur Krystallhaut ein, so scheiden sich während des Erkaltens grüne Octaëder aus, welche zur Reinigung wieder in gleicher Weise (? *S.*) zur Ausscheidung gebracht werden müssen, um Zersetzung in die Componenten zu vermeiden. Das neue Salz $2K_2C_2O_4 + Na_2C_2O_4 + Fe_2(C_2O_4)_3$ oder kürzer $K_2NaFe(C_2O_4)_3$, welches auch durch Krystallisation einer im berechneten Verhältnifs gemischten Lösung von Kaliumferrioxalat und Natriumferrioxalat erhalten werden

---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 11 (Auszug); Apoth.-Zeitg. 7, 583—584 (Ref.). — [2]) JB. f. 1870, S. 643; f. 1883, S. 1044. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 133—137.

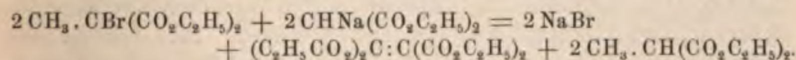
kann, bildet lebhafte grüne, meist sehr scharf und ringsum ausgebildete reguläre Octaëder mit Abstumpfung der Kanten durch das Rhombendodekaëder. Es ist in kaltem Wasser etwas schwer, in heifsem sehr leicht, in Alkohol nicht löslich. Das Kalium kann durch Ammonium, das Natrium durch Lithium ersetzt werden. — *Aluminiumkaliumoxalat*, $3 K_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$ oder $K_3Al(C_2O_4)_3 + 3 H_2O$, wird durch Krystallisation der in berechnetem Verhältnifs vermischten Componenten erhalten. Es bildet grofse farblose, monosymmetrische Säulen und gleicht dem analogen isomorphen Chromoxydsalz. *Kaliumnatriumaluminiumoxalat*, $KNa_2Al(C_2O_4)_3 + 4 H_2O$, wird aus dem vorigen Salz durch Eindampfen mit Chlornatrium oder besser aus den passend gemischten Componenten dargestellt. Beim Umkrystallisiren ist wie beim Ferrisalz zu verfahren. Die Krystalle sind regulär hemiedrisch. *Kaliumnatriumchromoxalat*, $KNa_2Cr(C_2O_4)_3 + 4 H_2O$, krystallisirt in hübschen, fast schwarzen Pyramidentetraëdern aus einer in der Wärme mit Kochsalz gesättigten concentrirten Lösung von Kaliumchromoxalat. Es läfst sich nur aus heifs gesättigten Lösungen umkrystallisiren; aus kalten Lösungen krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten Kaliumsalz aus, während Natriumsalz in Lösung bleibt. *Kaliumnatriumkobaltioxalat*, $KNa_2Co(C_2O_4)_3 + 4 H_2O$, wird erhalten, indem man eine bei 30° gesättigte Lösung von Kaliumkobaltioxalat [1]) mit der gleichen Menge Kochsalz, dann mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einigen Stunden scheidet sich das Tripelsalz in dunkelgrünen, fast schwarzen Pyramidentetraëdern, bisweilen auch in anderen Formen ab. Versetzt man eine kalte Lösung von Kaliumoxalat mit Chlorbaryum, so scheidet sich *Baryumkobaltioxalat*, $3 BaC_2O_4 + Co_2(C_2O_4)_3 + 12 H_2O$, als undeutlich krystallinischer (?) Niederschlag ab. Das Salz bildet haarfeine, in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem ziemlich leicht, in Alkohol nicht lösliche Nädelchen. Mit Chlorstrontium wird ein ähnliches, aber leichter lösliches Doppelsalz erhalten. Die Doppeloxalate des Kobaltoxyds können ferner erhalten werden, indem man eine neutrale, mit überschüssigem Alkalioxalat und Wasserstoffsuperoxyd vermischte Kobaltoxydulsalzlösung kurze Zeit auf 70 bis 80° erwärmt und dann mit Essigsäure ansäuert. Die Lösungen färben sich hierbei zuerst dunkelviolett und dann plötzlich unter heftiger Gasentwickelung intensiv grün. *S.*

A. Angeli. Einwirkung der Jodsäure auf Malonsäure: Tri-

[1]) JB. f. 1891, S. 1618.

jodessigsäure[1]). — 5 g Malonsäure wurden mit einer kochenden Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser übergossen und erwärmt, bis eine lebhafte Gasentwickelung eintrat, dann mit Wasser abgekühlt. Nach zwei bis drei Tagen scheiden sich glänzende gelbe Krystallblättchen der *Trijodessigsäure*, CJ_3COOH, aus, die gegen 150° unter starker Gasentwickelung schmelzen und schon unter 100° sich braungelb färben. Die Säure ist trocken ziemlich beständig, scheidet aber mit (wasserfreien) Lösungsmitteln Jod aus und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Jodoform und Kohlensäure. Besonders schön verläuft diese Reaction beim Erwärmen mit Essigsäure, und sie tritt auch mit kalter Sodalösung ein. Erwärmt man eine Lösung von 5 g Jodsäure in 25 g Wasser mit 5 g Malonsäure bis zur lebhaften Gasentwickelung, die sich dann freiwillig fortsetzt, so scheidet sich beim Erkalten Trijodessigsäure als gelbliches Pulver ab; wird die Mutterlauge nochmals zum Sieden erhitzt, so setzen sich beim Erkalten hellgelbe, bis mehrere Centimeter lange Nadeln von *Dijodessigsäure*, CHJ_2COOH, ab[2]). Dieselbe schmilzt bei 110° und löst sich in kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen. Wahrscheinlich entsteht zuerst eine unbeständige Dijodmalonsäure, während die Bildung der Trijodessigsäure auf die weitere Einwirkung der Jodsäure auf Dijodmalonsäure zurückzuführen ist; wenigstens wurde bei der Einwirkung von Jodsäure auf Dijodessigsäure nur Jodausscheidung beobachtet. *S.*

S. Ruhemann. Ueber gebromte Alkylmalonsäureester und deren Einwirkung auf Natriummalonsäureester[3]). — Die Darstellung der gebromten Säureester aus den Alkylmalonsäureestern läfst sich leicht durchführen, wenn diese mit 1 Mol. Brom versetzt und die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet wird. Der *Brommethylmalonsäureester* siedet unter 15 mm Druck bei 115 bis 118°. Der *Bromäthylmalonsäureester* destillirt unter 10 mm Druck bei 125°. Wird der erstgenannte Ester mit Natriummalonsäureester und Alkohol erhitzt, so bildet sich Dicarbintetracarbonsäureester und Methylmalonsäureester nach folgender Gleichung:



$$2\,CH_3.CBr(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = 2\,NaBr + (C_2H_5CO_2)_2C:C(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,CH_3.CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

Der durch normale Umsetzung zu erwartende Propintetracarbonsäureester entsteht nicht. *Ht.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5], 2, 228—230; Gazz. chim. ital. 23, I, 430. — [2]) Perkin u. Duppa, JB. f. 1860, S. 315. — [3]) Ber. 26, 2356—2358.

G. Pum. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester [1]). — Michael und Maisch [2]) haben angegeben, dafs bei Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibrombernsteinsäure nur Diäthoxybernsteinsäureester gebildet wird. Dies ist unwahrscheinlich, weil nach den übereinstimmenden Befunden von Pum [3]) und Mulder und Wellemann [4]) bei der in Rede stehenden Reaction zunächst Monobromfumar- oder Monobrommaleïnsäureester gebildet wird, aus dem nicht wohl Diäthoxybernsteinsäureester entstehen kann. Pum hat deshalb die Reaction noch einmal studirt. Zu 60 g reinem, in 60 g absolutem Alkohol ($D = 0{,}796$) gelöstem Dibrombernsteinsäureester (Schmelzpunkt 58°) liefs er eine Lösung von 8,3 g Natrium in absoluten Alkohol langsam fliefsen, leitete nach beendigter Reaction längere Zeit Kohlensäure ein, verdampfte den Alkohol, nahm den Rückstand in Wasser auf und schüttelte mit Aether aus. Der Aetherrückstand ergab bei der fractionirten Destillation einen bei 146 bis 150° (Druck 18 mm, Badtemperatur 195°) siedenden Hauptantheil, der keinen auffallenden Geruch besafs und nach der Analyse und der Aethoxylbestimmung (nach der Methode von Zeisel für Methoxylbestimmung unter entsprechender Abänderung des Apparates ausgeführt) ein Gemenge von ca. 87 Proc. *Aethoxymaleïnsäureester* und ca. 13 Proc. *Acetylendicarbonsäureester* darstellte. Da eine Trennung desselben durch Fractioniren nicht möglich war, so wurde es in der Weise verseift, dafs je 4 g mit 27 ccm alkoholischer Kalilösung [1 ccm = 0,995 g [5]) KOH] versetzt und nach viertelstündigem Stehen auf dem Dampfbade vorsichtig bis zur beginnenden Reaction erwärmt, dann sofort vom Dampfbade entfernt und bis zum Erkalten stehen gelassen wurde [6]). Die so erhaltene butterartige Masse wurde abgesaugt und mehrmals mit absolutem Alkohol gewaschen. Da die so gewonnenen neutralen Kaliumsalze zu leicht löslich waren, um sie durch fractionirte Krystallisation zu trennen, wurden je 15 g in 15 g Wasser gelöst und mit 2,93 ccm Eisessig versetzt, worauf sich bei längerem Stehen im trockenen Vacuum nadelförmige Krystalle von *saurem acetylendicarbonsaurem Kali*, C_4HO_4K, (im Vacuum getrocknet) abschieden. Ihre Lösung gab mit Silbernitrat einen weifsen, sich bald dunkel färbenden Nieder-

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 102, Abth. IIb, 508—517; Monatsh. Chem. 14, 491—500. — [2]) JB. f. 1892, S. 1764. — [3]) JB. f. 1888, S. 1804. — [4]) JB. f. 1888, S. 1806. — [5]) Wohl ein Druckfehler? — [6]) Erwärmt man von vornherein auf dem Wasserbade, so tritt die Reaction mit explosiver Heftigkeit ein.

schlag. Die nach der Vorschrift von Bandrowski[1]) isolirte Acetylendicarbonsäure, $C_4H_2O_4$, schmolz bei 171 bis 173°. Die Mutterlauge der nadelförmigen Krystalle gab bei weiterem Verdunsten im Vacuumexsiccator einen Krystallbrei, aus dem durch Absaugen, mehrmaliges Auswaschen mit absolutem Alkohol und dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser flache blätterige Krystalle von *saurem äthoxymaleïnsaurem Kali*, $C_6H_7O_5K$, (im Vacuum getrocknet) gewonnen wurden. Die freie *Aethoxymaleïnsäure*, $C_6H_8O_5$, wurde daraus nach derselben Methode wie die Acetylendicarbonsäure zuerst als ein Syrup erhalten, aus dem sich allmählich mikroskopisch nadelförmige Krystalle abschieden. Auf Thon getrocknet schmolzen dieselben bei 144 bis 147°. Mit *Silbernitrat* gab das Kaliumsalz einen weifsen, bei längerem Stehen sich bräunenden Niederschlag. — Ein anderer Theil (51 g) des obigen Estergemisches wurde, im fünffachen Volumen Chloroform gelöst, mit 2 At. (48 g) Brom langsam versetzt. Die Entfärbung hörte auf, bevor noch alles Brom verbraucht war. Aus dem Producte wurden durch fortgesetzte fractionirte Destillationen im Vacuum, wobei sich jedesmal ein Theil unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff zersetzte, 16 g des bei 160 bis 165° (15 mm Druck) siedenden *Dibrommaleïnsäureesters* erhalten, von dem sich ein Theil jedenfalls aus dem Aethoxymaleïnsäureester gebildet haben mufs, da das Estergemisch nur 13 Proc. Acetylendicarbonsäureester enthält. Es ist nunmehr festgestellt, dafs bei der Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf Dibrombernsteinsäureester in erster Phase 1 Mol. Bromwasserstoff austritt, in zweiter vorwiegend ein Bromatom gegen Aethoxyl ausgetauscht und nur untergeordnet HBr abgespalten wird. *S.*

D. Milojković. Ueber den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthylessigsäure[2]). — Verfasser wurde durch Lieben veranlafst zu untersuchen, ob die eigenthümlichen, ein Maximum der Löslichkeit zeigenden Löslichkeitsverhältnisse der genannten Salze[3]) vielleicht auf einer Aenderung des Krystallwassergehaltes bei verschiedenen Temperaturen beruhen. Diese Vermuthung fand sich bestätigt. Für den *bernsteinsauren Kalk* hat schon Fehling[4]) angegeben, dafs er, bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, 3 Mol., bei Siedehitze gefällt, 1 Mol. Wasser enthält. In Bestätigung dieser Angabe wurde gefunden, dafs das

---

[1]) JB. f. 1877, S. 711, daselbst sowie im Register ist statt Brandrowski zu lesen Bandrowski. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 699—706. — [3]) JB. f. 1886, S. 156; f. 1887, S. 1736. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 49, 165.

durch Verdunsten der Lösung im Vacuum bei 20 bis 22° erhaltene Salz 3 H_2O enthält (das Krystallwasser entweicht gröfstentheils schon bei 100°, der Rest bei 200°), dagegen das aus der 80 bis 85° warmen Lösung abgeschiedene 1 H_2O. Aufserdem wurde festgestellt, dafs beide Hydrate, mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser bei 23° anhaltend geschüttelt, stets einen Bodensatz mit 3 H_2O, dagegen ebenso bei 60° geschüttelt einen Bodensatz mit 1 H_2O geben. Das *Calciumsalz der Methyläthylessigsäure* zeigte drei verschiedene Wassergehalte, nämlich 5, 3 und 1 Mol., je nachdem es bei 0°, 23 bis 26° oder 85 bis 90° gebildet war, und dieselben Hydrate wurden auch beim Schütteln mit der Lösung erhalten, gleichgültig, von welchem dabei ausgegangen wurde. *S.*

J. W. Brühl. Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonsäuren. I. Richard Braunschweig. Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure[1]. — Es galt zu prüfen, ob die Ester asymmetrischer Bicarbonsäuren ähnliche Verschiedenheiten zeigen, wie solche bei den Camphersäureestern[2] nachweisbar sind. Bei der Esterificirung der Brenzweinsäure mittelst Methyl- oder Aethylalkohol entstehen Gemenge von neutralen und sauren Estern, in welchen die ersteren bedeutend vorwalten. Ob die nebenbei gebildeten sauren Ester der *Orthoreihe* $RO.CO.CH_2.CH(CH_3).CO.OH$ oder der *Alloreihe* $HO.CO.CH_2.CH(CH_3).CO.OR$ angehören, oder ob beide gleichzeitig entstehen, konnte vorläufig nicht festgestellt werden. Der Umstand, dafs die dargestellten Ester der Brenzweinsäure nur im flüssigen Zustande erhalten werden konnten, und dafs dieselben gleich der Säure selbst im Gegensatz zur Camphersäure und ihren Derivaten optisch inactiv sind, erschwerte die Untersuchung. Von den gleichzeitig gebildeten sauren Estern können die Neutralester entweder durch Fractionirung im Vacuum oder durch Behandlung mit Alkalilösungen, welche die sauren Ester leicht verseifen, getrennt werden. *Brenzweinsaures Dimethyl*, $C_5H_6O_4(CH_3)_2$, ist eine farblose, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit, in Wasser reichlich sich lösend und sich allmählich damit verseifend. Es siedet ganz unzersetzt unter 759 mm bei 197° (Faden im Dampf) und unter 22 mm bei 101°. Spec. Gew. = 1,0692 bei 19,6°. Molekularrefraction: M_α = 37,74 (berechnet 37,76), M_{Na} = 37,90 (berechnet 38,06). Molekulardispersion: $M_\gamma - M_\alpha$ = 0,87 (berechnet 0,90).

---

[1]) Ber. 26, 337—345; J. pr. Chem. [2] 47, 274—300. — [2]) Ber. 25, 1796; 26, 284.

Brenzweinsaures Diäthyl, $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$, siedet unter 759 mm constant bei 218° (Faden im Dampf), unter 33 mm bei 125°. Spec. Gew. 1,0123 bei 19,1°. M_a = 46,78 (berechnet 46,90), M_{Na} = 46,98 (berechnet 47,27), $M_\gamma - M_a$ = 1,11 (berechnet 1,12). Die sauren Ester der Brenzweinsäure lassen sich leicht durch Kochen des Anhydrids mit einem Alkohol erhalten. Die Natriumsalze der sauren Ester entstehen bei Behandlung alkoholischer Lösungen von Brenzweinsäureanhydrid mit Natrium oder Natriumalkoholaten in der Kälte. Die Analogie dieser Darstellungsmethoden mit der Bildung der Orthoester der Camphersäure gestattet, diese sauren Ester als Orthoester der Brenzweinsäure zu betrachten. *Brenzweinsaures Orthomethyl*, $C_5H_7O_4(CH_3)$, ist eine farblose, viscose Flüssigkeit, die mit Wasser sich rasch, mit den Alkalilösungen fast augenblicklich verseift. Es siedet unter 20 mm Druck bei 153 bis 153,5° ohne Zersetzung. Spec. Gew. = 1,1436 bei 20,7°. M_a = 32,98 (berechnet 33,04), M_{Na} = 33,13 (berechnet 33,29), $M_\gamma - M_a$ = 0,80 (berechnet 0,80). *Brenzweinsaures Orthoäthyl*, $C_5H_7O_4(C_2H_5)$, bildet ein farb- und geruchloses dickflüssiges Oel, mit Wasser und noch rascher mit Alkalilösung verseifbar, bei 160 bis 161° unter 22 mm siedend. Spec. Gew. 1,0982 bei 20,2°. M_a = 37,56 (berechnet 37,61), M_{Na} = 37,73 (berechnet 37,90), $M_\gamma - M_a$ = 0,89 (berechnet 0,91). Es wurde versucht, die der Alloreihe angehörenden sauren Ester durch partielle Verseifung der Dialkylester zu erhalten. Man mufs jedoch hierbei die verseifende Basis in demselben Alkohol gelöst anwenden, dessen Alkyl der Neutralester enthält, da sonst vollständiger oder theilweiser Ersatz des Alkyls des Neutralesters durch das Alkyl des verwendeten Alkohols stattfindet. Der aus dem Diäthylester durch Verseifung mit äthylalkoholischer Kalilösung erhaltene Monoäthylester stimmte in Bezug auf seine physikalischen Merkmale mit dem Orthoester sehr nahe überein. Die Versuche zur Darstellung gemischter Neutralester haben theilweise ein unerwartetes Resultat gegeben. Es gelingt wohl, das *brenzweinsaure Aethylmethyl* aus saurem Orthoäthylester durch Einwirkung von Methyljodid zu bilden und sowohl aus methylalkoholischer, als aus äthylalkoholischer Lösung zu isoliren. Dagegen wird aus saurem Orthomethylester in äthylalkoholischer Lösung der Diäthyl- und bemerkenswerther Weise bei Anwendung von Aethylbromid in methylalkoholischer Lösung der Dimethylester gebildet. Bei Ausschlufs von Alkoholen als Lösungsmittel wird aber vermuthlich auch der gesuchte Methyläthylester zu erhalten sein. Es ist aber unwahrscheinlich, dafs die Isomerie

desselben mit dem Aethylmethylester experimentell nachweisbar sein wird. Auch hier wird voraussichtlich die Anwendung höherer Alkyle die Aufgabe erleichtern. Der erwähnte *Aethylmethylester* der *Brenzweinsäure*, $C_5H_6O_4(C_2H_5)(CH_3)$, bildet eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche unter 20 mm bei 101 bis 102° unzersetzt, unter 754,1 mm nicht ganz constant, gröfstentheils zwischen 198 bis 199° übergeht. *Hr.*

F. W. Semmler. Ueber Derivate der β-Methyladipinsäure [1]. — Durch Oxydation von Pulegon mit Kaliumpermanganat hat Verfasser früher [2]) die β-Methyladipinsäure erhalten. Daraus wurde nun mit Fünffach-Chlorphosphor das *β-Methyladipinsäure-dichlorid*, $C_7H_{10}O_2Cl_2$, bereitet. Es ist eine rechtsdrehende Flüssigkeit, welche unter 10 mm Druck bei 117 bis 119° siedet, bei 20° das spec. Gew. 1,2201 und den Brechungscoëfficienten $n_D = 1,4709$ besitzt. Das mit Ammoniakwasser daraus dargestellte *Amid*, $CH_3-C_4H_7(CONH_2)_2$, bildet schneeweifse Krystalle vom Schmelzp. 191°; es löst sich leicht in Wasser und dreht die Polarisationsebene nach rechts; in Aether ist es fast unlöslich. — Das *β-Methylpentamethylenol*,

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CHOH,$$

wurde früher aus dem zugehörigen Amin mit salpetriger Säure in kleiner Menge erhalten. In besserer Ausbeute bekommt man den Alkohol durch Reduction des Ketons (β-Methylketopentamethylens) in alkoholischer Lösung mit Natrium. Das β-Methylpentamethylenol hat bei 20° das spec. Gew. 0,9169 und den Brechungscoëfficienten $n_D = 1,4521$. Setzt man das Natrium in zu grofsen Portionen auf einmal zu, so erhält man neben dem Alkohol $C_6H_{12}O$ ein höher (bei etwa 244°) siedendes Oel, welches das zugehörige Pinakolin zu sein scheint. Durch Abspaltung von Wasser entsteht aus dem Alkohol der Kohlenwasserstoff *α-Methylpentamethylenylen*,

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CH.$$

Gleiche Gewichtsmengen von β-Methylpentamethylenol und gepulvertem Zinkchlorid werden in einem Siedekölbchen innig gemischt und im Oelbade erwärmt. Bei etwa 120° des Oelbades tritt eine plötzliche Reaction ein, und der Kohlenwasserstoff destillirt als wasserhelles Oel über. Nach nochmaliger Rectification siedet er unter gewöhnlichem Druck bei 69 bis 71°. Sein Geruch erinnert an Allylsulfid; sein Volumgewicht bei 20° ist 0,7851, der Brechungscoëfficient $n_D = 1,4201$;

---

[1]) Ber. 26, 774—776. — [2]) Ber. 25, 3515.

die Polarisationsebene dreht er nach rechts. Dafs der ungesättigte Kohlenwasserstoff wenigstens der Hauptmenge nach die α- und nicht die β-Methylverbindung ist, welche durch Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol ebenfalls entstehen könnte, ergiebt sich aus seinem Oxydationsproduct. Mit Kaliumpermanganat liefert derselbe ausschliefslich rechtsdrehende α-Methylglutarsäure[1]) vom Schmelzp. 77,5°. *O. H.*

W. Markownikoff. Bemerkung über die Bereitung und Eigenschaften der Korksäure[2]). — 200 g Korkfeile werden allmählich zu 400 g Salpetersäure ($D = 1,35$) gegeben und damit am Rückflufskühler drei Tage fast bis zum Kochen, dann zum Kochen erwärmt, darauf mit Wasser aufgekocht und durch ein feuchtes Filter filtrirt. Das Filtrat wird abgedampft, die entstehenden Krystalle abgesaugt, in heifsem Wasser gelöst und heifs filtrirt. Die den Krystallen noch beigemischte Azelaïnsäure wird mit Aether ausgezogen. Ausbeute 5 Proc. Ergiebiger ist die Darstellung aus *Ricinusöl*, welche 13 Proc. ergab. Die Korksäure krystallisirt bei langsamem Abkühlen in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 141°. *S.*

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

S. Tanatar. Zur Frage über die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure[3]). — Verfasser giebt eine Zusammenfassung verschiedener von ihm auf diesem Gebiete ausgeführter Untersuchungen. In Bezug auf die Umwandlung der Fumarsäure in Maleïnsäure bemerkt er, dafs eine gute Ausbeute erzielt wird, wenn die erstgenannte mit Phosphorpentoxyd destillirt wird. Das Destillat besteht aus fast reinem Maleïnsäureanhydrid. Bei der Destillation der Aepfelsäure unter vermindertem Drucke entsteht mehr Maleïnsäure als Fumarsäure. Der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure, findet fast quantitativ statt, wenn die erstere Säure in 10- bis 30 proc. wässeriger Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 200 bis 220° erhitzt wird. Unter denselben Umständen trocken erhitzt, geht die Maleïnsäure vollständig in Fumarsäure über. Auch in Benzollösung bei etwa 190° geht die Umwandlung vor sich. Aepfelsäurebildung wurde

---

[1]) JB. f. 1878, S. 721; f. 1886, S. 1195, 1664; Ber. 25, 266. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 860, nach J. russ. phys.-chem. Ges. [I] 25, 378–381. — [3]) Ann. Chem. 273, 31—56.

nicht beobachtet. Alle diese Uebergänge können durch die Hypothese von Wislicenus nicht erklärt werden. Gegen dieselbe führt Verfasser auch seine Versuche über die Einwirkung von Wasser auf Brombernsteinsäure an, aus denen die Beständigkeit dieser Säure hervorgeht. Unerwarteter Weise bildet sich hierbei Aepfelsäure und nur in geringer Menge Fumarsäure. — Um zu einer Säure von der Formel der Methylenmalonsäure zu gelangen, wurde Bromisobernsteinsäure (Schmelzp. 118 bis 119°) mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Es wurde indessen eine *Aethoxyisobernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_5$, erhalten, die bei 110 bis 112° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Kohlensäureabspaltung eine Säure, $C_5H_{10}O_3$, wahrscheinlich *β-Aethoxypropionsäure*, giebt. Auch durch Einwirkung von Methylenjodid auf Malonsäureester und Natriumäthylat gelang es nicht, eine der Fumarsäure isomere Säure darzustellen. Komnenos[1]) hat gefunden, dafs Dichloressigsäure mit malonsaurem Silber unter Bildung von Fumarsäure reagirt. Verfasser beobachtete, dafs Dibromessigsäure noch leichter einwirkt, und dafs geringe Mengen Fumarsäure hierbei gebildet werden, in gröfserer Menge aber eine Säure, $C_4H_6O_5$, die zwischen 70 und 80° schmilzt und bei der Destillation unter vermindertem Druck Fumarsäure und Maleïnsäure giebt. — Verfasser spricht die Ansicht aus, dafs die Isomerie zwischen Fumar- und Maleïnsäure weder auf verschiedener Constitution, noch auf verschiedener Configuration beruht, sondern dafs eine Art dynamische Isomerie vorliegt, die auf einen grofsen Unterschied in dem Energieinhalt der Säuren beruht. *Ht.*

Zd. H. Skraup. Ueber das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen[2]). — Verfasser zeigt, dafs die Experimente von Tanatar über diesen Gegenstand (siehe vorstehende Mittheilung) nicht genau sind. Bei den Uebergängen der Maleïnsäure in Fumarsäure bildet sich stets etwas Aepfelsäure, und die Behauptung Tanatar's, dafs diese Umwandlung ohne secundäre Processe stattfindet, ist also unrichtig. Sogar beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Benzol auf 205° konnte aus dem entstandenen Säuregemenge 3 Proc. an Aepfelsäure isolirt werden. Verfasser hält seine Ansicht[3]) aufrecht, dafs die Entstehung der Aepfelsäure gewissermafsen katalytisch die Umlagerung eines Theiles der Maleïnsäure in Fumarsäure herbeiführt, während Tanatar diese ausschliefslich auf die Wirkung der zugeführten Wärme zurückführt. *Ht.*

[1]) JB. f. 1883. S. 963. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 501—504. — [3]) Daselbst 12, 107.

P. Walden. Ueber die vermeintliche optische Activität der Chlorfumarsäure und über optisch active Halogenbernsteinsäure [1]). — P. Walden wies nach, dafs die Annahme von Perkin [2]), nach welcher die Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure optisch activ sein sollen, eine irrige ist. Die von ihm nach den nämlichen Angaben von Perkin und Duppa [3]) dargestellte, in ihren Eigenschaften mit der von Kander [4]) gewonnenen Chlorfumarsäure völlig übereinstimmende *Chlorfumarsäure* vom Schmelzp. 188 bis 189° erwies sich als vollständig optisch inactiv. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (500 g) auf im Vacuum getrocknete, pulverisirte, active Aepfelsäure (100 g) vom Schmelzp. 95 bis 103° unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, Eintragen des Reactionsproductes in kaltes Wasser und Extrahiren der von der aus der wässerigen Lösung zuerst auskrystallisirenden Fumarsäure abfiltrirten Lösung mit Aether erhielt Walden eine optisch active *Chlorbernsteinsäure*, $C_4H_5ClO_4$, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform löst, beim raschen Erhitzen unter starker Gasentwickelung bei 174° schmilzt und sich dadurch von der optisch inactiven Chlorbernsteinsäure vom Schmelzp. 151,5 bis 152° unterscheidet. Die Versuche ergaben, dafs unter geeigneten Bedingungen auch bei der Aepfelsäure der Ersatz des Hydroxyls durch Chlor in normaler Weise stattfindet, und dabei aus der activen Aepfelsäure eine active Chlorbernsteinsäure gewonnen wird, so dafs in dieser Beziehung die Aepfelsäure keine Ausnahmstellung gegenüber der van't Hoff'schen Theorie einnimmt, nach welcher sowohl Carboxyl, Wasserstoff, Hydroxyl, Amidoradical, wie auch Halogen ohne Unterschied optische Drehung erzeugen können. *Wt.*

C. Liebermann. Ueber Additionen von Natriumalkylat [5]). — Additionen von Alkoholen an ungesättigte Säureester sind mehrfach beobachtet worden. Dagegen ist eine directe Anlagerung von Natriumäthylat nicht bekannt. Wie Verfasser wahrgenommen, findet eine solche an den ungesättigten Malonsäureester von der allgemeinen Formel $>C:C(CO_2C_2H_5)_2$ statt. Fügt man zu der ätherischen Lösung von Benzalmalonsäureester Natriumalkoholatlösung hinzu, so fällt sofort *Aethoxylbenzylnatriummalonsäureester*, $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CNa(CO_2C_2H_5)_2$, aus, der mit kaltem Wasser in Natriumhydrat und *Aethoxylbenzylmalonsäureester* zerfällt. In

[1]) Ber. 26, 210—215. — [2]) JB. f. 1888, S. 1830. — [3]) JB. f. 1860, S. 252. — [4]) J. pr. Chem. [2] 31, 28; JB. f. 1885, S. 1364 ff. — [5]) Ber. 26, 1876—1879.

ähnlicher Weise sind die entsprechenden Verbindungen aus Furfuralmalonsäureester und Piperonalmalonsäureester erhalten. Die Alkylirung der Natriumverbindungen erfolgt sehr schwierig. Die entsprechenden Acetessigester, $>C:C<{CO.CH_3 \atop CO_2C_2H_5}$, vereinigen sich nicht so glatt mit Natriumalkoholat wie die Malonsäureester. *Ht.*

Rudolph Fittig. Ueber die Aticonsäuren, neue Isomere der Ita-, Citra- und Mesaconsäuren[1]). — Wie oben[2]) bereits erwähnt wurde, verwandeln sich die homologen Itaconsäuren beim Kochen mit Natronlauge in geringer Menge (zu etwa 10 Proc.) in neue isomere Säuren, die *Aticonsäuren*. Diese stehen zu den Itaconsäuren in derselben Beziehung wie die Citraconsäuren zu den Mesaconsäuren. Die Umwandlung der Phenylaticonsäure in Phenylitaconsäure erfolgt in Chloroformlösung durch etwas Brom ebenso schnell und unter den gleichen Erscheinungen, wie der Uebergang von Phenylcitra- in Phenylmesaconsäure. Die Aticonsäuren sind in Wasser fast so leicht löslich wie die Citraconsäuren, lassen sich aber nicht wie diese mit Wasser destilliren. Baryum- und Calciumsalze der Aticonsäuren sind wie die der Citraconsäuren sehr schwer löslich, während die Mesaconsäuren leicht lösliche Salze geben. Der Schmelzpunkt der Aticonsäuren liegt höher als der Schmelz- bezw. Anhydrirungspunkt der Citraconsäuren, aber erheblich niedriger als die Schmelzpunkte der Ita- und Mesaconsäuren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

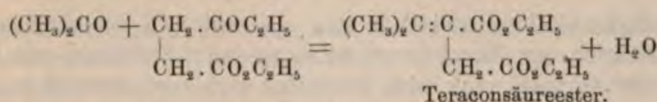
	Dimethyl-	*Hexyl-*	*Phenyl-*
Mesaconsäure	185—186°	153—154°	210°
Itaconsäure	162—163°	129—130°	180°
Aticonsäure	ungefähr 140°	ungefähr 110°	148°
Citraconsäure	91—93°	86°	103—106°

Die schön krystallisirende Phenylaticonsäure liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam die nämliche *Benzylbernsteinsäure* wie die drei isomeren Säuren. *O. H.*

Hans Stobbe. Eine neue Synthese der Teraconsäureester[3]). — Bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester und Aceton findet die Reaction nicht so statt, wie bei einer derartigen Reaction zu erwarten ist, sondern es entsteht ein Gemenge verschiedener Säuren, aus dem eine in Benzol schwer lösliche Säure, $C_7H_{10}O_4$, leicht zu isoliren ist, die sich als *Teraconsäure* erwiesen hat:

---

[1]) Ber. **26**, 2082—2083. Als Mitarbeiter sind Krafft, Höffken und Brooke genannt. — [2]) S. 694 ff. — [3]) Ber. **26**, 2312—2319.



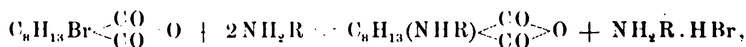
Der Ketonsauerstoff tritt also mit zwei Wasserstoffatomen einer Methylengruppe in Bernsteinsäureester aus. Wahrscheinlich bildet sich intermediär durch Aldolcondensation Diaterebinsäureester, welcher Wasser verliert und zugleich verseift wird. Die Säure besitzt die von Geifsler[1]) sowie Geifsler u. Frost[2]) angegebenen Eigenschaften. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie in Terebinsäure übergeführt, welche somit auch leicht synthetisch zu gewinnen ist. Die Ausbeute an Teraconsäure beträgt 55 Proc. der theoretisch zu erwartenden Menge. Die Richtigkeit der von Fittig u. A. angenommenen Formel der Teraconsäure und Terebinsäure ist durch die Synthese erwiesen. *Ht.*

James Walker. Zur Constitution der Camphersäure[3]). — Verfasser will den Beweis führen, dafs die Camphersäure eine wirkliche Dicarbonsäure und zwar ein Bernsteinsäurederivat ist. Bei der Elektrolyse der Estersalze von Dicarbonsäuren wird nach des Autors Studien mit Crum Brown (Ann. Chem. **261**, 107) sowohl der Ester einer höheren Dicarbonsäure nach der Gleichung: $2 COOC_2H_5R''COO = COOC_2H_5 . R'' . R''COOC_2H_5 + 2 CO_2$, als auch, entsprechend der Aethylenbildung bei Elektrolyse von propionsauren Salzen, der Ester einer ungesättigten Monocarbonsäure — beide an der Anode — abgeschieden. Letzterer Vorgang wird durch das Auftreten von äthylcrotonsaurem Aethyl unter den Producten der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure illustrirt. Die Camphersäure zeigt das entsprechende Verhalten. Durch Elektrolyse des aus Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat entstehenden Orthoäthylnatriumcamphorats entstehen die Ester zweier neuer Säuren: $C_{16}H_{28}(COOH)_2$ und $C_8H_{13}COOH$. Die zweite, ungesättigte Säure ist für die Camphersäureformel wichtig. Sie ist flüssig (Siedep. 240 bis 242°) und addirt in der Kälte Brom. Die Dibromsäure (Schmelzp. 110°) ist schwer löslich in Wasser. Auf Zusatz von etwas Ammoniak zur Suspension der Säure in Wasser löst sich dieselbe, doch scheidet sich alsbald unter Kohlensäureentwickelung ein bromirter, ungesättigter Kohlenwasserstoff, $C_8H_{13}Br$, ab (Siedep. 176°). Ebenso verläuft die Reaction mit Soda: $C_8H_{13}Br_2COONa = C_8H_{13}Br + CO_2 + NaBr$. Aus diesem Verhalten folgt, dafs die ungesättigte Säure

[1]) JB. f. 1881, S. 735. — [2]) Ann. Chem. **226**, 365. — [3]) Ber. **26**, 458—461.

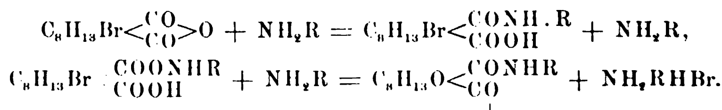
die Aethylenbindung zwischen den α- und β-Kohlenstoffatomen hat. Da auch der direct bromirte Ester beim Schütteln mit Kalilauge den Geruch nach dem bromirten Kohlenwasserstoff ergiebt, hält Verfasser eine Umlagerung der Doppelbindung von β-γ nach α-β durch Verseifung des Esters für ausgeschlossen. Verfasser meint, dafs nach Allem bewiesen sei, dafs die Carboxyle der Camphersäure an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, und hält unter den ihm bekannten Formeln die von Collie für die einzige, welche den aus seinen Versuchen zu ziehenden Consequenzen entspricht. X.

K. Auwers und H. Schnell. Zur Kenntnifs der Camphersäure[1]). — Da sich aliphatische Säuren nach der Hall-Vollhardt-Zelinsky'schen Methode nur dann bromiren lassen, wenn sich mindestens ein Wasserstoffatom in α-Stellung zu einem Carboxyl befindet, wäre nach der Meyer-Ballo'schen Formel zu erwarten, dafs die Camphersäure nach dieser Methode, sowie die nach erwähnter Formel mit ihr vergleichbare Tetramethylbernsteinsäure kein Brom aufnehmen würde. Doch verwandelt sie sich, wie schon Rupe und Maull (Ber. 26, 1200), sowie Rheyer (Dissertation, Leipzig 1891) gefunden haben, leicht in das von Wreden beschriebene Bromcamphersäureanhydrid. Das Brom desselben scheint sehr reactionsfähig. Rupe und Maull fanden, dafs es sich äufserst leicht, ja selbst heftig mit Basen umsetzt. Dies ist jedoch nur scheinbar der Fall, da das Brom sich thatsächlich gegen verschiedene Agentien sehr indifferent verhält und zu den erwähnten Reactionen in Wirklichkeit die Anhydridgruppe Veranlassung giebt. Es entstehen additionell Monobromcamphersäurederivate, die unter Bromwasserstoffabspaltung in, selbstredend mit den vermeintlichen Substitutionsproducten des Bromcamphersäureanhydrids isomere, Camphansäurederivate übergehen und zwar nicht nach der Gleichung:



$$C_8H_{13}Br{<}{\scriptstyle CO \atop CO}{>}O + 2\,NH_2R = C_8H_{13}(NHR){<}{\scriptstyle CO \atop CO}{>}O + NH_2R.HBr,$$

sondern nach dem Schema:



$$C_8H_{13}Br{<}{\scriptstyle CO \atop CO}{>}O + NH_2R = C_8H_{13}Br{<}{\scriptstyle CONH.R \atop COOH} + NH_2R,$$

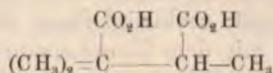
$$C_8H_{13}Br{<}{\scriptstyle CONHR \atop COOH} + NH_2R = C_8H_{13}O{<}{\scriptstyle CONHR \atop CO} + NH_2RHBr.$$

Das von Rupe und Maull beschriebene Anilidocamphersäureanhydrid ist das Anhydrid der Camphansäure. Dies wird dadurch

[1]) Ber. 26, 1517—1532.

gestützt, dafs nach Titrirung und Salzbildung die vermeintlichen Amidoderivate der Camphersäure einbasisch sind. Das vermeintliche Amidocamphersäureanhydrid ist Camphansäureamid, denn es entsteht auch quantitativ in der Kälte aus Camphansäureester und Ammoniak. Camphersäureanhydrid reagirt ebenso wie das gebromte Anhydrid mit Basen. Es wurden Campheraminsäure sowie Homologe derselben auf diese Weise dargestellt. Wenn die Anhydridgruppe des Bromcamphersäureanhydrids nicht in Reaction treten kann, findet keine Reaction statt. Cyankalium reagirt mit dem Brom nicht. Campheraminsäure aus Ammoniak und Camphersäureanhydrid (Schmelzp. 174 bis 175°), Camphermethylaminsäure (Schmelzp. 225°), Campherdimethylaminsäure (Schmelzp. 186 bis 187°), Camphersäurephenylhydrazid (Schmelzp. 193°). X.

Wilhelm Koenigs. Notiz zur Bildung von Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure [1]. — Die Vermuthung des Verfassers, dafs die Atomgruppirung der bei Oxydation der Sulfocamphylsäure entstehenden Dimethylmalonsäure sich beim Abbau anderer Camphersäurederivate gleichfalls finden müsse, wurde bestätigt. Durch Oxydation von Camphersäure mittelst schwefelsaurer Chromsäurelösung entstanden neben Camphoronsäure, Essigsäure und Kohlensäure ca. 3 Proc. Trimethylbernsteinsäure. Aufserdem wurden ganz geringe Mengen einer nicht näher untersuchten, bei 220 bis 222° schmelzenden Säure nachgewiesen. Da J. Bredt reichliche Mengen Trimethylbernsteinsäure unter den Spaltproducten bei der Destillation der Camphoronsäure erhielt, ist es gerechtfertigt, in dieser letzteren, sowie für die Reihe der Abbauproducte vom Campher bis zu ihr die Atomgruppirung der Trimethylbernsteinsäure:



anzunehmen. Die Trimethylbernsteinsäure wurde durch Vergleich mit synthetischer Säure (Bischoff) bezüglich des Schmelzpunktes (139 bis 140°) und des Leitvermögens identificirt. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig. Campheroxim gab bei der Oxydation mittelst Salpetersäure neben etwas Camphersäure und einem nicht näher untersuchten, in Säuren und Alkalien unlöslichen, stickstoffhaltigen Product etwa 10 Proc. der von W. Thiel aufgefundenen Isocamphoronsäure. X.

---

[1]) Ber. 26, 2337—2340.

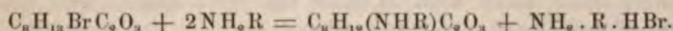
Guerbet. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Camphersäure [1]). — Guerbet erhielt bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2 auf Camphersäure bei 200° ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus welchem durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und fractionirte Destillation des Rückstandes schliefslich ein *Kohlenwasserstoff*, C_9H_{18}, vom Siedep. 136 bis 138° abgeschieden wurde, dessen Eigenschaften völlig mit denen des Hexahydromesitylens übereinstimmten. Er liefert wie jenes bei der Nitrirung Trinitromesitylen vom Schmelzp. 230 bis 232°. Aus der Schwefelsäurelösung wurde *Pseudocumolsulfosäure* vom Schmelzp. 111 bis 112° gewonnen. *Wt.*

A. Haller [2]) untersuchte das Verhalten der Camphersäure gegen Phenylisocyanat im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen [3]) über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Phtalsäure und Bernsteinsäure und fand, dafs Carbanil auf Camphersäure bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur unter Bildung von Camphersäureanhydrid und Diphenylharnstoff unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung einwirkt, dafs, wenn man aber die Temperatur auf 200° steigert, der Diphenylharnstoff auf das Camphersäureanhydrid unter Bildung von symmetrischem Diphenylcamphersäureamid und Kohlensäure einwirkt. Das so erhaltene *symmetrische Diphenylcamphersäureamid* bildet, aus Alkohol krystallisirt, verfilzte, bei 221 bis 222° schmelzende, in Methylalkohol, Chloroform und Aether lösliche, in Benzol, Wasser und Alkalien unlösliche Nadeln. Von alkoholischem Kali wird es selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, erst beim Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° wird es in Anilin und *Phenylcamphersäure* zersetzt, welche kleine, bei 196° schmelzende, in Alkohol, Aether und in den Alkalien leicht, in Wasser fast unlösliche Octaëder mit rechtwinkeliger Basis darstellt. Wird der Diphenylharnstoff mit dem Camphersäureanhydrid anstatt auf 200° auf 220 bis 250° erhitzt, destillirt Anilin über, und man erhält bei 119° schmelzendes Camphersäureamid. Hiernach verhält sich der Diphenylharnstoff bei einer Temperatur über 200° gegen Camphersäureanhydrid ganz ebenso wie gegen Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Ditolylharnstoff und Camphersäureanhydrid auf 220° wird *Ditolylcamphersäureamid* in kleinen, weifsen, bei 218° schmelzenden Krystallen erhalten. Tetraphenylharnstoff wirkt dagegen, ebenso

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 561—562. — [2]) Compt. rend. 116, 121. — [3]) Daselbst 114, 1326.

wie auf das Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid, so auch auf Camphersäureanhydrid nicht mehr ein. Bei der Einwirkung endlich von Phenylisocyanat auf Benzoësäure und o-Toluylsäure wurde im ersteren Falle Benzoësäureanhydrid, Diphenylharnstoff und Benzoylanilid, im letzteren Falle o-Toluylsäureanhydrid, und in kleinen, bei 123 bis 124° schmelzenden Nadeln krystallisirendes o-Toluylanilid erhalten. *Wt.*

Hans Rupe und Carl Maull. Ueber einige Derivate der Camphersäure[1]). — Durch Bromirung von Camphersäure nach der Vollhardt'schen Methode gelang es, das von Wreden[2]) durch Erhitzen mit Brom im Rohre zuerst in schwacher Ausbeute gewonnene Bromcamphersäureanhydrid leicht und in beliebigen Mengen darzustellen. Das Brom dieser Verbindung reagirt sehr leicht mit Anilin und anderen Basen nach dem Schema:



$$C_8H_{13}BrC_2O_3 + 2NH_2R = C_8H_{12}(NHR)C_2O_3 + NH_2.R.HBr.$$

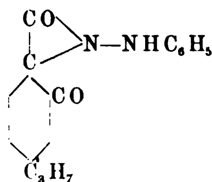
Das Anilidoanhydrid (Schmelzp. 123°) giebt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge nach Ansäuern die schön krystallisirende Säure (Schmelzp. 154°); beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre wird Camphansäure gebildet. Die von Wreden vergeblich versuchte Reduction des Bromcamphersäureanhydrids gelingt in heifser Eisessiglösung mit Zinkstaub; es wurde Camphersäure erhalten. Die Bromwasserstoffabspaltung konnte jedoch nicht erzielt werden. Wreden's Angabe, dafs die durch obige Darstellungsweise leicht zugängliche Camphansäure mit Wasser im Rohre bei 180° Tetrahydroxylol giebt, konnte nicht bestätigt werden. Neben unveränderter Säure gaben die Versuche Körper, die vermuthlich Lauronolsäure und Campholacton sind. Dagegen wurde durch Erhitzen von camphansaurem Kalk, übereinstimmend mit Wreden, ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 119° erhalten, der als Tetrahydroxylol anzusprechen ist. *X.*

P. Cazeneuve. Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Camphersäureanhydrid und einige andere Anhydride[3]). — Esterificirt man Camphersäure mit Salzsäure und Alkoholen, so entstehen ziemlich leicht verseifbare, saure Ester, welche Orthoester genannt werden. Die aus dem Silbersalz und Jodalkylen dargestellten neutralen Ester geben bei der Verseifung saure Ester, welche von den zuerst erwähnten „Ortho"-Estern verschieden sind

[1]) Ber. 26, 1200—1202. — [2]) JB. f. 1869, S. 591. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 90—94.

und Alloester genannt werden. Die frühere Beobachtung des Verfassers, dafs auch Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat den Alloester bilden, hat sich als irrthümlich erwiesen, denn der erhaltene Ester krystallisirte nicht und gab bei der Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure keinen neutralen Ester. Es lag Orthoester vor. Haller erhielt in analoger Weise den Methylorthoester (Schmelzp. 77 bis 78°). Auch der Amylester wurde mittelst Natriumamylats erhalten. Er destillirt nicht unzersetzt, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden und wurde nicht analysirt. Versuche, die nach derselben Richtung mit Phtal- und Bernsteinsäureanhydrid, sowie mit Lactid und Cumarin angestellt wurden, blieben resultatlos, da das Aethylat verseifend auf die sauren Ester wirkt. Das Camphersäureanhydrid verhält sich demnach von den Anhydriden der angewandten Dicarbonsäuren verschieden, doch kann kein Schlufs für oder gegen den Lactoncharakter desselben gezogen werden. *X.*

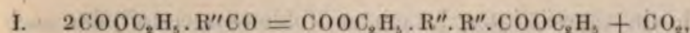
M. Friedel und A. Combes [1]) haben durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Camphersäureanhydrid eine Verbindung, $C_{16}H_{20}N_2O_2$, erhalten, deren Formel ihnen als folgende erscheint:

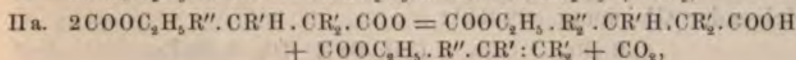


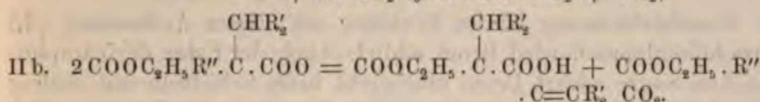
Wie sie feststellten, entsteht dieselbe Verbindung, wenn Phenylhydrazin auf den Aether der Camphersäure einwirkt. Man beobachtet aber im Gegentheil weder eine Reaction mit Diäthyläther, noch mit Monomethyläther. Diese Thatsachen scheinen sich mit der Formel der Camphersäure, welche zwei Carboxylgruppen enthält, nicht vereinbaren zu lassen. *L. H.*

James Walker. Elektrolyse des Natriumsalzes der Orthoäthylcamphersäure [2]). — Verfasser hat in Gemeinschaft mit Crum Brown gezeigt, dafs die Elektrolyse der Estersalze zweibasischer Säuren in gesättigter wässeriger Lösung einerseits zu dem Ester einer höheren Dicarbonsäure, andererseits zu dem einer ungesättigten Monocarbonsäure führt nach den allgemeinen Gleichungen:

[1]) Bull. soc. chim. 9, 5. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 495—510.

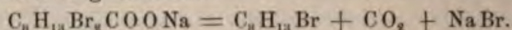

I. $2\,COOC_2H_5.R''CO = COOC_2H_5.R''.R''.COOC_2H_5 + CO_2,$


IIa. $2\,COOC_2H_5R''.CR'H.CR'_2.COO = COOC_2H_5.R''_2.CR'H.CR'_2.COOH + COOC_2H_5.R''.CR':CR'_2 + CO_2,$


IIb. $2\,COOC_2H_5R''.\overset{CHR'_2}{C}.COO = COOC_2H_5.\overset{CHR'_2}{C}.COOH + COOC_2H_5.R''.C{=}CR'_2\ CO_2.$

Mit Hinblick auf die gegen die zweibasische Natur der Camphersäure von Friedel erhobenen Einwände wurde, da directe Elektrolyse der Säure kein brauchbares Resultat ergab, äthylcamphersaures Natrium elektrolysirt. Dasselbe wurde nach der für das methylcamphersaure Salz beschriebenen Methode (Trans. **61**, 1089) durch Vereinigung der Componenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Die Ausbeute bei der Elektrolyse (12 Volt, 14 Amp.) wird häufig durch nicht feststellbare Ursachen beeinflufst. Die Operation, die wegen Auftretens von penetrant riechenden Producten in geeigneter Weise vorzunehmen ist, wurde in Portionen von je 40 g durchgeführt, das vom Wasser getrennte Product fractionirt. Von 180° ab geringer Vorlauf. Die Hälfte etwa geht nach plötzlichem Ansteigen des Thermometers zwischen 212 und 220° über. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt neuerliches Steigen des Quecksilbers, bis bei 240° Zersetzung eintritt. Die Destillation wurde daher im Vacuum fortgesetzt. Bei 15 mm geht etwa ein Achtel der Gesammtmenge zwischen 135 und 140° über. Bei 160° erstarrt das Destillat theilweise, über 230° zersetzt sich der ziemlich beträchtliche Rückstand. Die Fraction 210 bis 220° erwies sich als der Ester einer ungesättigten einbasischen, der bei 15 mm bei 135 bis 140° siedende Antheil als der Ester einer Dicarbonsäure. Die dem ersteren entsprechende Säure wird als campholytische, die andere als camphothetische Säure bezeichnet. — *Campholytische Säure.* Aus dem Ester (Siedep. 212 bis 213°) entsteht durch Verseifung mittelst Kalilauge die Säure. Oelige, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit. Siedep. 240 bis 245°, $[\alpha]_D = -5{,}00$ bei 10°, Dichte $= 1{,}017$ bei 15°/4°. Dibromid der campholytischen Säure. Dasselbe entsteht durch vorsichtiges Bromiren in Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 106 bis 107° unter Zersetzung beim langsamen Erwärmen. Die wässerige Emulsion oder Lösung reagirt bei Zugabe von Ammoniak oder Soda unter Kohlensäureentwickelung. Es entsteht hierbei ein pinenartig riechendes Oel, das sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, wohl aber im Vacuum destilliren läfst. Nach seinem Verhalten ist der Körper wahr-

scheinlich ein ungesättigter, bromirter Kohlenwasserstoff, der nach folgender Gleichung entsteht:



$$C_8H_{13}Br_2COONa = C_8H_{13}Br + CO_2 + NaBr.$$

Die Brombestimmung ist im Einklang mit dieser Auffassung. In Schwefelkohlenstoff wird Brom addirt. Auch der Ester der campholytischen Säure addirt Brom und giebt beim Schütteln mit mäfsig concentrirter Kalilauge in der Kälte den charakteristischen Geruch des ungesättigten, bromirten Kohlenwasserstoffs. — *Camphothetische Säure.* Der Ester (Dichte = 1,019 bei $18^0/4^0$, $[\alpha]_D = + 30,6$ bei 10^0) wurde durch mehrstündiges Erhitzen im Rohre mit Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 verseift, da alkoholisches Kali nicht entsprechend wirkt. Die Säure krystallisirt in rechteckigen Tafeln (Schmelzp. 132°). Es wurden mehrere Salze charakterisirt. Auf Grund dieser Beobachtungen erscheint die Camphersäure zweifellos als wirkliche Dicarbonsäure. — Die Meyer-Ballo'sche Formel liefse die campholytische Säure als β-γ ungesättigte Dicarbonsäure erscheinen. Da jedoch die Spaltung des Dibromids dieser Säure durch Ammoniak nur bei einer α- und β-bromirten Säure möglich ist, vermag diese Formel das Verhalten nicht zu erklären, falls nicht eine Umlagerung angenommen wird. Eine solche scheint bei allen angewandten Reactionen ausgeschlossen, mit Ausnahme höchstens der Verseifung. Doch beseitigt die directe Bildung des ungesättigten Bromkohlenwasserstoffs aus dem Ester diesen Einwand. Sollte man aber dennoch eine Umlagerung annehmen, so müfste der α-Kohlenstoff ein Wasserstoffatom tragen, welcher Bedingung erwähnte Formel nicht genügt. Indem Verfasser die Auffassung der Camphersäure als Glutarsäure ausschliefst, weil diese nur eine β — γ ungesättigte Säure liefern könnte, die an geeigneter Stelle kein Wasserstoffatom hätte, gelangt er zu dem Schlufs, dafs jene Säure, da sie weder eine höhere Homologe der Glutarsäure, noch eine Malonsäure sein kann, der Bernsteinsäurereihe angehören mufs. Unter den ihm bekannten Formeln meint er nur die von Collie mit seinen Versuchsresultaten als vereinbar betrachten zu können. X.

S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. Sur l'éther orthoéthylcamphorique[1]). — Der o-Camphersäureäthyläther ist von verschiedenen Forschern durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Camphersäureanhydrid erhalten worden. Verfasser haben denselben in krystallisirtem Zustande dargestellt, dadurch, dafs sie

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 23—25.

äquivalente Mengen Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat in absolutem Alkohol zusammenbrachten und auf dem Wasserbade eindampften, den Rückstand in Wasser lösten, ansäuerten, mit Aether auszogen und den Aether verdunsten liefsen. Der Rückstand erstarrte nach einiger Zeit. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether erhielten sie schöne orthorhombische, hemiëdrische Krystalle. Schmelzp. 46 bis 47,5°. Aus Camphersäure und Alkohol erhielten Verfasser den Ester durch Einleiten von Salzsäuregas ebenfalls krystallisirt; Schmelzp. 47 bis 48,5°. *Bru.*

J. Walker. Ester der Camphersäure[1]). — Verfasser macht seine Priorität bezüglich der Darstellung von Estersalzen zweibasischer Säuren aus den Anhydriden und Natriumalkoholat gegen Brühl und Braunschweig (Ber. **26**, 284) geltend. Gegen den von Brühl gegen die Auffassung des Camphersäureanhydrids als Lacton nach Friedel aus (wie der Verfasser meint; Ref.) dieser Bildungsweise gezogenen Schlufs führt Verfasser die Bildung von γ-oxybuttersaurem Natrium aus Butyrolacton durch Einwirkung von Natriumäthylat an. Folgt die Constatirung einer unrichtigen Interpretation im Referat (Ber. **26**, 95) bezüglich der vom Verfasser und Crum Brown aufgestellten Gleichungen für die Elektrolyse zweibasischer Säuren. *X.*

J. W. Brühl. Die Ester der Camphersäure[2]). — In einer früheren Mittheilung (Ber. **26**, 284) wurde aus der Leichtigkeit der Esterbildung aus Camphersäureanhydrid beim Erwärmen mit Natriumalkoholaten und mit Alkoholen ein weiteres Argument für die zweibasische Natur der Camphersäure und gegen die Lactonformel ihres Anhydrids (Friedel) abgeleitet. Walker hat in seiner Erwiderung (Ber. **26**, 600) auf diese Arbeit nicht beachtet, dafs auch freie Alkohole zu dieser Reaction herangezogen wurden. Da für die Sprengung des Lactonringes durch freie Alkohole kein experimenteller Beleg vorliegt, bleibt die Beweiskraft der gemachten Beobachtungen bestehen. *X.*

Ossian Aschan. Zur Kenntnifs des Bromcamphersäureanhydrids und der Camphersäure[3]). — Dafs das Bromcamphersäureanhydrid ein directes Derivat der Camphersäure ist, wurde durch Reduction des Anhydrids mit Zinkstaub und Eisessig bewiesen. Es entstand bei der Reduction als Hauptproduct Camphersäureanhydrid, daneben Isocamphersäure, doch wurde keine gewöhnliche Camphersäure als solche gefunden. Eine grofse Reihe von

[1]) Ber. 26, 600—602. — [2]) Daselbst, S. 1097 — [3]) Daselbst, S. 1639—1645.

Versuchen ergab, dafs auch die Bromirung von Camphersäurechlorid neben einem öligen Nebenproduct stets das Anhydrid der Bromcamphersäure liefert, so dafs die freie Säure nicht existenzfähig erscheint und offenbar auch in Gegenwart von Wasser in das Anhydrid übergeht. Verfasser entwickelt unter Zugrundelegung der Tetramethylendicarbonsäureformel theoretisch sechs Modificationen der Camphersäure, wobei die optische Isomerie theilweise mit der Cis-trans-Isomerie sich deckt. Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromcamphersäureanhydrid ist nicht gelungen. Bei Anwendung von Anilin entsteht das schon von Rupe und Maull (Ber. 26, 1200) erhaltene Phenylamidocamphersäureanhydrid. X.

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

T. Purdie und W. Marshall. Resolution of Methoxysuccinic acid into its optically active Components [1]. — Die Methoxybernsteinsäure, nach der früher angegebenen Methode [2]) aus Methylfumarat dargestellt, schmilzt bei 108°. Sie läfst sich mit Hülfe der sauren Cinchoninsalze in ihre optisch activen Componenten spalten, indem das Salz der *Dextromethoxybernsteinsäure* weniger löslich ist und leichter krystallisirt als die *Lävomethoxybernsteinsäure*. Die Spaltung ist doch nur eine partielle. Die inactive Säure kann entweder durch fractionirte Krystallisation der Cinchoninsalze oder durch ihre schwerer löslichen Calcium- und sauren Kaliumsalze von den activen getrennt werden. Die activen Säuren schmelzen niedriger als die inactiven, nämlich bei 88 bis 90°, und ihre Salze zeichnen sich durch gröfsere Löslichkeit aus. *Ht.*

T. Purdie und J. W. Walker. Optically active Ethoxysuccinic acid [3]. — Die Aethoxybernsteinsäure läfst sich nicht mit Alkaloiden so leicht spalten wie die entsprechende Methoxyverbindung. Mit Cinchonidin konnte zwar die Spaltung durchgeführt werden, die beiden activen Salze wurden aber nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten. Wird aber die mit Nährsalzen versetzte Ammoniumsalzlösung der inactiven Säure der Einwirkung von *Penicillum glaucum* ausgesetzt, so wird die linksdrehende Componente verzehrt, und wenn man nach etwa zwei Monaten die Lösung eindampft, so erhält man Krystalle des

[1]) Chem. Soc. J. 63, 217—229. — [2]) JB. f. 1885, S. 1369. — [3]) Chem. Soc. J. 63, 229—242.

sauren Ammoniumsalzes der *Dextroäthoxybernsteinsäure*. Das Salz krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Wasser, während das entsprechende inactive Salz 1 Mol. enthält. Die active Säure schmilzt bei 76 bis 80°, die inactive bei 86°. *Ht.*

Ph. A. Guye. Sur les acides maliques substitués[1]. — *Acetyläpfelsäureanhydrid*[2], $C_6H_6O_5$, wurde erhalten durch Erhitzen von 1 Thl. gut getrockneter Linksäpfelsäure mit 4 Thln. Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung, Abdestilliren des überschüssigen Chlorids, Aufnehmen in Chloroform, Verdunsten der Lösung in trockener Luft und Trocknen der erhaltenen Krystalle auf porösen Platten. Man krystallisirt dann einige Mal aus Chloroform um und wäscht mit Aether. Das Anhydrid schmilzt bei 58°, ist wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Chloroform. Es ist sehr hygroskopisch. Drehungsvermögen in Chloroform[3] $[\alpha]_D = -26°$. *Acetyläpfelsäure*, $C_6H_8O_6$, wird durch Krystallisiren des Anhydrids aus feuchtem Chloroform erhalten. Langsam erhitzt erweicht sie bei 120 bis 125° und schmilzt bei 130 bis 131°, schnell erhitzt etwas höher. Hierbei findet Zersetzung in Essigsäure und Maleïnsäure statt. Die Umwandlung von Aepfelsäure in Maleïnsäure durch Acetylchlorid beruht somit auf der vorübergehenden Bildung von Acetyläpfelsäure. Durch Wasser wird letztere allmählich in Essigsäure und Aepfelsäure gespalten. Drehung in Aceton $[\alpha]_D = -21,0°$ bis $-25,8°$; in Wasser $[\alpha]_D = -10,4$ bis $-10,7°$. *Propionyläpfelsäureanhydrid*, $C_7H_8O_5$, analog der Acetylverbindung bereitet, schmilzt bei 88 bis 89°. Daneben bildet sich ein zähes, in Chloroform wenig lösliches Product in ansehnlicher Menge. Drehung in Chloroform $[\alpha]_D = -20,4$ bis $-22,1°$. *Propionyläpfelsäure*, durch Krystallisation des Anhydrids aus feuchtem Chloroform erhalten, ist ebenfalls linksdrehend und zerfällt gegen 130° in Propionsäure und Aepfelsäure. Aepfelsäure und Butyrylchlorid geben ein Gemisch von Butyryläpfelsäure und ihrem Anhydrid, welches noch nicht vollkommen getrennt werden konnte. *S.*

Albert Colson. Sur la stéréochimie des composés maliques, et sur la variation du pouvoir rotatoire des liquides[4]. — Acetyläpfelsäure, $C_6H_8O_6$, erhält man durch Behandeln des später be-

[1]) Compt. rend. **116**, 1333—1336. — [2]) Anschütz u. Bennert, JB. f. 1890, S. 1407; Compt. rend. **115**, 818. — [3]) Angaben über Concentration und Temperatur fehlen bei dieser, sowie bei allen folgenden Bestimmungen der Drehung. — [4]) Compt. rend. **116**, 818—820.

schriebenen Anhydrids mit Wasser. Dieser Körper schmilzt bei 139° und ist leicht löslich in Wasser. Die Lösung dreht bei einer Dicke von 5 mm um — 0° 34′ nach links. Die Drehung nimmt ab bis auf — 0° 28′ bei einer übersättigten Lösung und einer Temperatur von 20°. In verdünnter Lösung bei einer Temperatur von 15° für eine Länge von 0,2 m beträgt die Linksdrehung — 2° 8′. Das specifische Drehungsvermögen beträgt also zwischen — 10° und 11°. Die Acetyläpfelsäure ist also linksdrehend wie die Aepfelsäure. Vom stereochemischen Gesichtspunkte aus ist das eine Besonderheit, denn diese Verbindungen sollten im entgegengesetzten Sinne drehen. Die an den vier Ecken des Tetraëders befindlichen Radicale sind: H, COOH, $C_2H_3O_2$ und CH_2COOH bei Acetyläpfelsäure; H, COOH, OH und CH_2COOH bei der Aepfelsäure. Der Umstand, dafs an Stelle der OH-Gruppe die schwerere Gruppe $C_2H_3O_2$ ist, bedingt den Wechsel des Drehungsvermögens. Es würde eine zweite Aenderung stattfinden, wenn $C_2H_3O_2$ schwerer wäre als CH_2COOH. Beide haben aber gleiches Gewicht. Zur Lösung dieser Schwierigkeit mufs man bekanntlich eine neue Hypothese, die Betrachtung der Hebelarme, zu Hülfe nehmen. In CH_2COOH wiegt das entfernteste Radical OH 17, in $OCOCH_3$ das entfernteste Radical CH_3 15. — Die Acetylmalate sind mit Ausnahme des Silber- und Eisensalzes in Wasser löslich. Das Kalium- und ebenso das Baryumsalz drehen links. Das Anhydrid der Acetyläpfelsäure, $C_6H_6O_5$, erhält man leicht, wenn man l-Aepfelsäure mit Acetylchlorid behandelt. Dieser Körper ist perlmutterweifs, schmilzt bei 59°. Bei 60° dreht er links um — 1° 40′, bei 25° um — 1° 15′. Diese gut charakterisirte Verbindung zeigt schon bei geringen Temperaturveränderungen eine beträchtliche Aenderung des Drehungsvermögens. *L. H.*

Franz Feist. Ueber den Abbau des Cumalinringes[1]. — Wenn *Dimethylcumalinsäure* [Isodehydracetsäure[2])] mit Wasser übergossen, schwach erwärmt und tropfenweise mit Brom versetzt wird, bis dieses sich nicht mehr entfärbt, so bildet sich hauptsächlich *Bromisodehydracetsäure*,

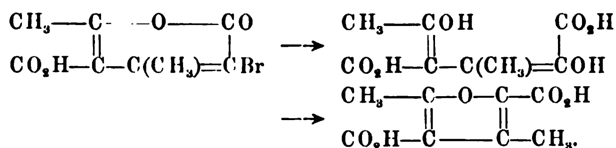
$$\begin{array}{l} CH_3\text{——}C\text{——}O\text{——}CO \\ \qquad\quad\;\, \| \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CO_2H\text{–}C\text{–}C(CH_3)\text{=}CBr \end{array}$$

Sie wird der Lösung durch ein Chloroform-Aethergemisch entzogen und krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche bei 161 bis 162° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sich sublimiren lassen. In Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und heifsem Wasser löst

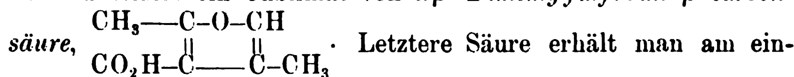
---

[1]) Ber. 26, 747—764. — [2]) JB. f. 1883, S. 1071; f. 1890, S. 1596.

sie sich leicht; in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie fast unlöslich. In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter Kohlensäureentwickelung. Kalilauge löst sie mit hochrother Farbe; nach zweitägiger Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur entzieht Aether der angesäuerten Lösung eine weifse, krystallinische Verbindung, welche beim Erhitzen im Capillarrohre nicht schmilzt, sondern sich bei etwa 260° nach vorheriger Schwärzung zersetzt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich *αβ'-Dimethylfurfuran-α'β-carbonsäure*, durch folgende Umwandlungen entstanden:



Bei vorsichtigem Erhitzen spaltet die Dicarbonsäure Kohlendioxyd ab und liefert ein Sublimat von *αβ'-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure*,



. Letztere Säure erhält man am einfachsten, indem man pulverisirte Isodehydracetsäure in der Kälte mit dem gleichen Gewicht Brom und dem fünffachen Gewicht Wasser übergiefst. Die Säure löst sich rasch; die farblose klare Flüssigkeit erwärmt sich von selbst, entwickelt Kohlensäure und erstarrt plötzlich durch Abscheidung einer weifsen, krystallinischen Masse. Nach geeigneter Reinigung ist die *αβ'*-Dimethylfurfuran-*β*-carbonsäure eine der Benzoësäure täuschend ähnliche, in glänzenden Blättchen sublimirende Verbindung. Sie schmilzt bei 122°, läfst sich leicht im Dampfstrome sublimiren, löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, sowie in freien und kohlensauren Alkalien und wird aus letzteren Lösungen durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. Von der Benzoësäure unterscheidet sie sich durch den Geruch des Dampfes und dadurch, dafs die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blafsgrün färben. Die Leitfähigkeit ist ziemlich gering; $K = 0{,}001112$. Beim Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre wird kein Sauerstoff gegen Imid ausgetauscht. Beim Eindampfen der Lösung in alkoholischem Ammoniak bleibt sogar unmittelbar die freie Säure, kein Ammoniaksalz zurück. Aus der Säure das ihr zu Grunde liegende *αβ'-Dimethylfurfuran* rein zu erhalten, ist noch nicht gelungen. Mit rauchender Salpetersäure benetzt, verpufft die Säure lebhaft. Trägt man sie unter Eiskühlung in concentrirte Salpetersäure ein, so erhält man

durch Ausziehen mit Aether farblose, bei 178° schmelzende, stickstofffreie Nädelchen. — Die Bromirung des *Isodehydracetsäureäthylesters* in Schwefelkohlenstofflösung wurde schon von Hantzsch[1]) ausgeführt. Wenn man dazu einen Ueberschufs von Brom verwendet, so erhält man mehr als 80 Proc. der theoretischen Ausbeute. Dafs der *Bromisodehydracetsäureäthylester* ein unverändertes δ-Lacton von der Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3-C\text{——}O\text{——}CO \\ \qquad\qquad\quad\;\, \| \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5O_2C-C-C(CH_3)=CBr \end{array}$$

ist, geht auch aus seinem Verhalten gegen Ammoniak hervor. Wenn der Ester mit concentrirtem *Ammoniakwasser* in grofsem Ueberschufs auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht wird, so löst er sich auf, und nach mehreren Stunden ist Brom mit Silbernitrat aus der Lösung fällbar. Beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Krystallschuppen ab, die manchmal bromfrei sind, beim Arbeiten mit gröfseren Mengen aber ein Gemisch des bromfreien mit einem bromhaltigen Körper darstellen, das sich durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser trennen läfst. Das schwerer lösliche Product ist *Bromdimethyl-α-pyridoncarbonsäureäthylester*,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3-C\text{——}NH\text{——}CO \\ \qquad\qquad\quad\;\, \| \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5O_2C-C-C(CH_3)=CBr \end{array}$$

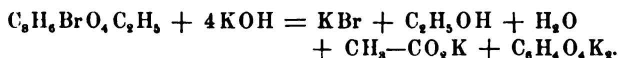
Er bildet lange, weifse Nadeln, welche bei 155° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser lösen. In lufttrockenem Zustande hält er etwas Wasser zurück, das bei 80° entweicht. Das in Wasser leichter lösliche bromfreie Product ist *Oxydimethyl-α-pyridoncarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}NO_4$. Er krystallisirt in feinen, glänzenden Flittern, die sich an der Luft rosa färben, bei 118° schmelzen und leicht sublimiren. Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Aether, dagegen nicht in Alkalien. Die ammoniakalische Mutterlauge beider Ester giebt beim Ansäuern eine weifse, flockige Fällung einer sauren, bromhaltigen Verbindung, die gegen 195° unter Zersetzung schmilzt. In *alkoholischem Ammoniak* löst sich der Bromisodehydracetsäureester rasch mit gelber Farbe auf; nach einigen Minuten erstarrt aber die Lösung zu einem dicken, weifsen Krystallbrei des sehr leicht zersetzlichen *Ammoniumsalzes*,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3-C-NH_2 \qquad CO_2NH_4 + H_2O \\ \qquad\qquad\quad\;\, \| \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5O_2C-C-C(CH_3)=CBr \end{array}$$

Dieses verwittert leicht und schmilzt bei etwa 100° unter Ammoniakentwickelung. Beim Behandeln mit Salzsäure geht es anscheinend in Bromdimethylpyridoncarbonsäureester über. — Mit Kalilauge bildet der Brom-

[1]) JB. f. 1883, S. 1075.

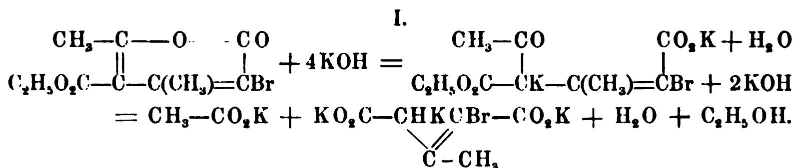
isodehydracetsäureester das Kaliumsalz der *Methyltrimethenyl-dicarbonsäure* nach der Gleichung:



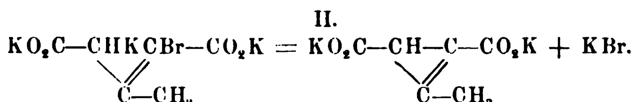
$$C_8H_6BrO_4C_2H_5 + 4KOH = KBr + C_2H_5OH + H_2O + CH_3{-}CO_2K + C_6H_4O_4K_2.$$

Man kann sich die Umsetzung auf folgende Weise erklären:

I.

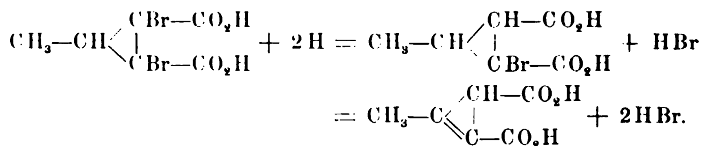


II.



Zuerst löst sich die Lactonverbindung, und der entstandene substituirte Acetessigester geht in sein Kaliumderivat über; hierauf findet Säurespaltung und Verseifung des Esters statt; endlich schliefst sich unter Abscheidung von Bromkalium der Dreiring. Zur Darstellung der neuen Säure übergiefst man 20 g Bromester mit einer Lösung von 40 g Kali in 100 g Wasser. Sofort tritt eine prachtvolle, rasch wieder verschwindende Rothfärbung ein. Die Mischung wird eine halbe Stunde lang gekocht. Man säuert nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure, mit Essigsäure gemengt, als braunes Oel zurück, das im Vacuum krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle wird die Säure gereinigt. Die Methyltrimethenyldicarbonsäure bildet kleine Krystalle, die bei 200° schmelzen und sich einige Grade höher unter Gasentwickelung zersetzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in Nadeln unter theilweiser Zersetzung. Die Säure löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, sowie in Aether, warmem Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaltem Benzol. Das Molekulargewicht, nach der Siedemethode in Aether bestimmt, ist dem aus der Formel berechneten gleich. Die Säure ist nach ihrer Leitfähigkeit und den Ergebnissen der Titration zweibasisch. Das *Calciumsalz*, $CaC_6H_4O_4 + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin es ziemlich löslich ist, in monosymmetrischen Kryställchen; von seinem Krystallwasser verliert es 2 Mol. sehr leicht, das dritte sehr schwer erst bei 195°. Das *Baryumsalz*, $BaC_6H_4O_4$, krystallisirt in leicht löslichen, weifsen Krusten. Die neutrale Ammonium-

salzlösung giebt mit *Silbernitrat* einen käsigen, in heifsem Wasser leicht löslichen Niederschlag, mit *Bleiacetat* eine weifse, mit *Mercuronitrat* eine gallertartige Fällung. Die Salze der meisten anderen Schwermetalle geben keinen Niederschlag. Weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid konnte die Säure in ein Anhydrid übergeführt werden. Sie entfärbt Bromwasser, sowie alkalische Permanganatlösung mit Leichtigkeit, ist also ungesättigt. Doch gelang es nicht, Wasserstoff daran anzulagern. Durch concentrirte Salzsäure wird sie bei 70°, durch Schwefelsäure bei 80 bis 100° gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser aber von Aether unverändert wieder ausgezogen; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt. — Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt zeigt sich bei schwacher Bräunung heftige Gasentwickelung, nach deren Beendigung die Masse glasig spröde erstarrt. Dieses nicht krystallisirbare, in Wasser und Aether leicht lösliche Product ist möglicher Weise die *Monocarbonsäure*, $C_5H_6O_2$. Mit Kupfersulfat wurde aus der neutralisirten Lösung ein basisches Salz als apfelgrüner Niederschlag gefällt; mit Bleiacetat entstand ein *Bleisalz* von der Zusammensetzung $Pb(C_5H_5O_2)_2$. — *Dibrommethyltrimethylendicarbonsäure*, $C_6H_6Br_2O_4$, wird durch einstündiges Erwärmen der zweibasischen Säure $C_6H_6O_4$ mit einem bedeutenden Bromüberschufs im Rohr auf 100°, wobei wenig Bromwasserstoff entsteht, und Abdunstenlassen des unverbrauchten Broms in quantitativer Ausbeute gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser in Körnern, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist eine gesättigte Verbindung, denn sie entfärbt alkalische Permanganatlösung selbst nach längerer Zeit nicht. Das Brom dieser Verbindung wird durch 4 proc. Natriumamalgam leicht herausgenommen. Nach dem Ansäuern zieht Aether sehr schwer eine bromfreie, farblose Säure von der Zusammensetzung $C_6H_6O_4$ aus. Diese ist wahrscheinlich *asymmetrische Methyltrimethenyldicarbonsäure*, entstanden nach der Gleichung:



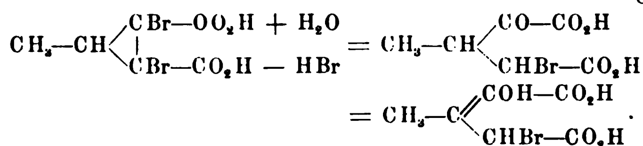
$$CH_3{-}CH\left\langle\begin{array}{l}CBr{-}CO_2H\\|\\CBr{-}CO_2H\end{array}\right. + 2H = CH_3{-}CH\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CO_2H\\|\\CBr{-}CO_2H\end{array}\right. + HBr$$

$$= CH_3{-}C\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CO_2H\\|\\C{-}CO_2H\end{array}\right. + 2HBr.$$

Die asymmetrische Säure schmilzt bei 189°. Sie löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, im Gegensatz zu der isomeren Säure aber schwer in Aether und sehr schwer in Chloroform. Bei der Titration erweist sie sich als zweibasisch, gegen Brom-

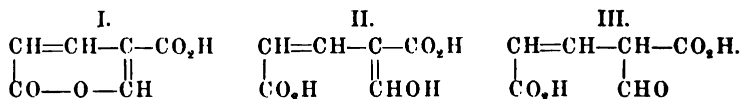
wasser und Kaliumpermanganat als ungesättigt. Das *Calciumsalz*, $CaC_6H_4O_4 + 3\,H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin es äufserst leicht löslich ist, in weifsen Krusten und unterscheidet sich trotz des gleichen Krystallwassergehaltes von dem isomeren Salze in seinem Habitus.

Spaltung des Trimethenylringes. Die symmetrische Methyltrimethenyldicarbonsäure entfärbt Bromwasser, wobei 1 Mol. Brom verbraucht wird. Der farblosen Lösung entzieht Aether mit Leichtigkeit eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche bromhaltige Säure, die in reinem Zustande bei 138 bis 139° unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt. Sie ist als *β-Oxal-α-brombuttersäure* zu bezeichnen und entsteht nach der Gleichung:



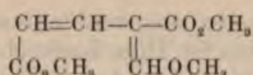
Diese Säure ist zweibasisch, geht aber als γ-Hydroxysäure bei der Sublimation unter Abspaltung von Wasser in die einbasische *Lactonsäure*, $CH_3{-}C\Big\langle\begin{matrix} C(CO_2H){-}O \\ CHBr{-}{-}CO \end{matrix}$, über. Die Lactonsäure entsteht auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Oxalbrombuttersäure und wird aus der mit Aether extrahirten wässerigen Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhalten. Wenn die Bromirung in der Wärme vorgenommen oder die Lösung, ohne sie mit Aether auszuziehen, direct eingedampft wird, so bekommt man nur Lactonsäure. Sie bildet glitzernde Krystalle vom Schmelzp. 168°. Die Säure ist in der Kälte einbasisch, geht aber beim Kochen mit Alkali unter Lösung der Lactonbindung in die zweibasische Hydroxy- bezw. Ketonsäure über. — Durch überschüssiges 4 proc. Natriumamalgam wird die Bromlactonsäure leicht zu der *bromfreien Lactonsäure* $CH_3{-}C\Big\langle\begin{matrix} C(CO_2H){-}O \\ CH_2{-}{-}CO \end{matrix}$ reducirt, welche in Wasser und Alkalicarbonaten leicht, schwer in Aether löslich ist und bei 141° unzersetzt schmilzt. Beim Titriren in der Kälte sättigt sie 1 Aeq., in der Wärme 2 Aeq. Ammoniak. Mit Hydroxylamin entstand aus dieser Lactonsäure nicht das erwartete Oximanhydrid, sondern in geringer Menge eine stickstofffreie Verbindung $C_6H_6O_4$, welche nach ihrem Schmelzpunkt vermuthlich mit der symmetrischen Methyltrimethenyldicarbonsäure identisch ist. *O. H.*

H. v. Pechmann. Ueber die Spaltungsproducte der α-Oxysäuren. 5. Abhandlung. Cumalinsäure, 2. Theil [1]). — Die *Cumalinsäure* ist nach des Verfassers früheren Untersuchungen [2]) eine δ-Lactonsäure von der Formel I und sollte durch hydrolytische Aufspaltung in die zweibasische *Oxymethylenglutaconsäure* II oder die tautomere *Formylglutaconsäure* III übergehen.



Die zweibasische Säure in freiem Zustande zu isoliren, gelang nicht; dagegen wurden Ester der Oxymethylenglutaconsäure gewonnen. Man übergiefst 50 g trockene Cumalinsäure in einer Stöpselflasche mit 200 g Methylalkohol und behandelt auf dem Wasserbade mit trockenem Chlorwasserstoff, bis sich alles gelöst hat. Dann läfst man im Chlorwasserstoffstrome erkalten, kühlt auf 0° ab, sättigt bei dieser Temperatur vollständig mit Salzsäuregas und läfst 48 Stunden an kühlem Ort stehen. Hierauf entfernt man durch einen trockenen Luftstrom, später unter Erwärmen auf 35 bis 40° Salzsäure und Alkohol. Der noch rauchende, dickflüssige Rückstand wird in Aether aufgenommen, wobei Wasser und etwa 0,5 g Trimesinsäureester zurückbleiben. Aus der filtrirten ätherischen Lösung wird der Aether bei 35 bis 40° durch einen trockenen Luftstrom bis zur Gewichtsconstanz (ungefähr 70 g) weggeführt. Wird nun der zurückgebliebene gelbe Syrup mit dem gleichen Volum 40 proc. Natriumbisulfitlösung unter häufigem Umschütteln zusammengestellt und schliefslich mit Eiswasser gekühlt, so erstarrt er nach etwa zwei Stunden zu einer halbfesten krystallinischen Masse, welche mit Wasser abgespült und auf einen Thonteller gestrichen wird. Zur Reinigung übergiefst man die Krystallkrusten bei gewöhnlicher Temperatur mit der anderthalbfachen Menge Holzgeist und fügt, nachdem sich fast alles gelöst hat, etwas weniger als die doppelte Menge Wasser zu, wobei zunächst keine bleibende Trübung eintreten soll. Nun läfst man eine Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen, kühlt dann zuerst mit Wasser, nachher mit Eis ab und erhält auf diese Weise einen aus mehr oder weniger farblosen Blättchen bestehenden Krystallkuchen von etwa 20 bis 25 g Gewicht, der auf die gleiche Weise nochmals umkrystallisirt werden kann. Das Product ist *Oxymethylenglutaconsäuretrimethylester*,

[1]) Ann. Chem. 273, 164—185. — [2]) JB. f. 1891, S. 1925.



Er krystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 62° und läfst sich in kleinen Mengen bei ungefähr 280° unzersetzt destilliren. Nach zwei bis drei Tagen verwandelt er sich in eine klebrige Masse. In Wasser und Ligroin ist er unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln, auch in concentrirten Mineralsäuren, leicht löslich. Bei der Bildung des Trimethylesters verhält sich der Cumalinsäureester wie das Anhydrid einer zweibasischen Säure, was nur durch den sauren Charakter der Oxymethylengruppe verursacht sein kann. Denn einerseits wird Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) bei gleicher Behandlung nicht angegriffen; andererseits wird *Oxymethylencampher* durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung leicht in seinen Aethyläther [1]) übergeführt. Der Oxymethylenglutaconsäuretrimethylester wird durch Natronlauge schon in der Kälte, rascher bei 30 bis 40° zum Natriumsalz des *Oxymethylenglutaconsäuredimethylesters*, $CH_3O_2C-CH=CH-C(=CHOH)-CO_2CH_3$, verseift. Wenn man die Natriumverbindung sofort mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man den Dimethylester in schneeweifsen, glänzenden, längere Zeit haltbaren Nädelchen, welche bei 88 bis 89° schmelzen, sich nicht in Wasser und Ligroin, schwer in Chloroform und Benzol, leicht in anderen Lösungsmitteln lösen. Im Gegensatz zum Trimethylester wird die Lösung des Dimethylesters in verdünntem Alkohol durch Eisenchlorid schön blauviolett gefärbt. In Alkalien löst sich der Ester auf; beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung fällt Trimesinsäureester aus. Durch concentrirte Mineralsäuren, am besten beim Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure, werden Dimethyl- und Trimethylester in Cumalinsäure zurückverwandelt. Wird der Dimethylester für sich zum Kochen erhitzt, so destillirt Cumalinsäueester über. Durch Brom wird der Trimethylester in *Bromcumalinsäuremethylester* [2]) übergeführt. Von den beiden Estern wurden noch folgende Derivate untersucht: Das *Benzoat des Dimethylesters*, $CH_3O_2C-CH=CH-C(=CHO.COC_6H_5)-CO_2CH_3$, bildet glänzende, farblose Nadeln, die bei 90° schmelzen und sich in den organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Der *Aminomethylenglutaconsäuremethylester*, $CH_3O_2C-CH=CH-C(=CHNH_2)-CO_2CH_3$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniakwasser auf die alkoholische Lösung des Trimethylesters. Er

[1]) JB. f. 1890, S. 1367. — [2]) JB. f. 1884, S. 1157.

krystallisirt am leichtesten aus verdünntem Methylalkohol oder Aceton, am schönsten aus 80 Thln. kochenden Wassers und bildet glänzende, flache Nadeln, welche bei 135° erweichen, bei 140 bis 141° schmelzen und sich in allen Lösungsmitteln aufser Wasser und Ligroin leicht lösen. Der Aminoester löst sich nicht in Alkalien, wohl aber in concentrirten Säuren. Der ***Aminodiäthylester*** krystallisirt ebenfalls gut. Der ***Methylaminomethylenglutaconsäuremethylester*** wird aus dem Tri- oder Dimethylester mit concentrirter Methylaminlösung erhalten und besteht aus farblosen Nadeln, welche gegen 140° sintern und bei 143 bis 144° schmelzen. Der *Anilinomethylenglutaconsäuredimethylester*, $CH_3O_2C-CH=CH-C(=CHNH.C_6H_5)-CO_2CH_3$, ist eine charakteristische Verbindung; sie wurde aus dem Trimethylester und Dimethylester der Oxymethylenglutaconsäure, sowie aus dem Benzoat des letzteren durch Einwirkung von Anilin, ferner aus der oben beschriebenen Aminoverbindung durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin, endlich auch durch Esterification aus ihrem Monomethylester erhalten. Durch diese Bildungsweisen werden die Constitutionsformeln der beschriebenen Verbindungen bestätigt. Der Anilinoester ist dimorph. Durch rasches Abkühlen der alkoholischen Lösung erhält man fast farblose Nadeln, welche bei 107 bis 108° sintern und gelb werden und bei 117 bis 118° vollständig schmelzen. Diese Nadeln gehen beim Stehen mit der Mutterlauge in kleine, gelbe Prismen vom Schmelzp. 119 bis 120° über. Die gelbe Modification kann durch Umkrystallisiren in die farblose verwandelt werden. Beide Modificationen sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufser Wasser und Ligroin löslich, die farblose im Allgemeinen leichter als die gefärbte. Das entsprechende *p-Toluidinderivat* krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmelzp. 130°. *Anilinomethylenglutaconsäure*, $HO_2C-CH-CH-C(=CH.NHC_6H_5)-CO_2H$, erhält man bei der Einwirkung von Anilin auf eine alkoholische Lösung von Cumalinsäure. Sie bildet in rohem Zustande einen canariengelben, körnigen Niederschlag vom Schmelzp. 120 bis 121°, läfst sich aber wegen Unlöslichkeit in neutralen Lösungsmitteln und Unbeständigkeit gegen Säuren nicht reinigen. Beim Kochen mit Alkalien liefert sie unter Wasseraustritt *1-4-Phenylpyridoncarbonsäure*, die früher aus dem Methylester dargestellt und als Phenoxynicotinsäure beschrieben[1]) wurde. Durch wasserentziehende Mittel, wie Essigsäureanhydrid oder concentrirte Schwefelsäure, wird die Anilinosäure in eine gut charakterisirte, mit der Phenylpyridon-

[1]) JB. f. 1884, S. 1155; f. 1885, S. 814.

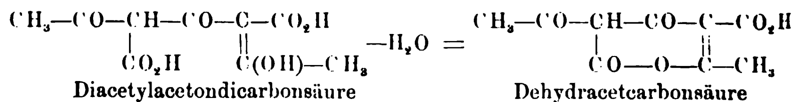
carbonsäure isomere *Verbindung* $C_{12}H_9NO_3$ übergeführt, welche in gelben, glänzenden Blättchen oder in Rhomboëdern krystallisirt und bei 220 bis 223° schmilzt. Der *Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylester*, $HO_2C-CH=CH-C(=CH.NHC_6H_5)-CO_2CH_3$, früher als Cumalanilidsäureester[1]) beschrieben, wird ohne Weiteres rein in gelben Nadeln erhalten, wenn man 10 Thle. Cumalinsäuremethylester in ätherischer Lösung mit 6 Thln. Anilin ein bis zwei Tage lang stehen läfst. Bei anhaltendem Kochen dieses Esters mit Alkohol entstehen glänzende Blättchen vom Schmelzp. 239°, vielleicht das Anilid des Trimesinsäuredimethylesters. Durch Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid u. dgl. wird der Ester in einen Körper vom Schmelzp. 154 bis 155° verwandelt, der in strohfarbigen Prismen krystallisirt und dieselbe Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO_4$ besitzt wie die ursprüngliche Substanz. Eine Zurückführung in diese ist nicht gelungen; dagegen entsteht beim Methyliren aus beiden Verbindungen der nämliche Dimethylester. Beim Kochen mit Natronlauge geht der Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylester in *1-4-Phenylpyridoncarbonsäure* über. Mit Natriumcarbonat oder Ammoniak entsteht der *Methylester* dieser Säure, aus Holzgeist in Prismen vom Schmelzp. 103° krystallisirend. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak erhält man das *Säureamid*, aus Holzgeist Prismen vom Schmelzp. 221 bis 226°. — Bezüglich der Bildung von Pyridinderivaten aus Cumalinsäureabkömmlingen hält der Verfasser jetzt für wahrscheinlich, dafs der Cumalinring unter der Einwirkung von wässerigem Ammoniak zunächst durch Addition von Wasser gespalten werde, und dafs das Ammoniak bezw. Amin sodann auf die Oxymethylenverbindung ohne vorausgehende Umlagerung in die Aldehyd- oder Ketonform reagire[1]). — Zur Identificirung der Cumalinsäure ist der *p-Toluidinomethylenglutaconsäuremonomethylester*, welcher bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Cumalinsäureester entsteht und in gelben Nadeln vom Schmelzp. 147 bis 148° krystallisirt, wegen seiner geringeren Löslichkeit der früher[2]) für diesen Zweck empfohlenen Anilinoverbindung vorzuziehen. *O. H.*

H. v. Pechmann und Franz Neger. Untersuchungen über die Spaltungsproducte der α-Oxysäuren. 6. Abhandlung. Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure[3]). — Acetondicarbonsäureester verhält sich gegenüber Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid indifferent und ist daher wie der Acetessig-

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. 261, 195. — [2]) JB. f. 1891, S. 1927. — [3]) Ann. Chem. 273, 186—214.

ester als Keton zu betrachten. Die freie Acetondicarbonsäure reagirt zwar lebhaft mit den genannten Reagentien und nimmt, wie die Verfasser fanden [1]), zwei Acetyle auf; doch treten diese unter Kohlenstoffbindung ein, wonach auch für die freie Säure die Ketonformel gilt. Zur Darstellung der neuen Verbindung, *Dehydracetcarbonsäure*, $C_9H_8O_6$, übergiefst man zweckmäfsig rohe, ausgeprefste Acetondicarbonsäure in Portionen von höchstens 40 g unter Eiswasserkühlung mit der zweieinhalb- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid. Nachdem sich in fünf bis zehn Minuten die Säure gröfstentheils gelöst hat, erwärmt man ungefähr ebenso lange auf dem Wasserbade, bis eine am Glasstabe herausgenommene Probe sofort erstarrt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser versetzt und nach einiger Zeit der Krystallbrei abgesaugt. Zur Reinigung wird die rohe Säure in Sodalösung aufgelöst und mit Schwefelsäure gefällt, endlich aus Chloroformlösung durch Ligroin gefällt. Die Dehydracetcarbonsäure bildet seideglänzende, fast weifse Krystallblättchen, welche bei 154° schmelzen, sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, schwer in Aether und fast nicht in Ligroin lösen. Leichter löslich ist die Säure in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Aus der Leitfähigkeit und ihrem Verhalten zu kohlensauren Alkalien folgt, dafs sie eine starke Säure ist; durch Essigsäure wird sie aus ihren Salzlösungen nicht ausgefällt. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braun. Beim Kochen mit Alkalien geht sie zuerst unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Dehydracetsäure, dann in die Spaltungsproducte der letzteren, Aceton und Kohlensäure, über. Beim Erhitzen mit Wasser oder mit Jodwasserstoffsäure auf 180 bis 200° liefert sie Dimethylpyron [2]). Ihre Lösung in Soda entfärbt einen Tropfen Permanganatlösung erst nach längerer Zeit. Die Dehydracetcarbonsäure entsteht durch Lactonbildung aus dem ursprünglichen Diacetylproduct:



Diacetylacetondicarbonsäure — Dehydracetcarbonsäure

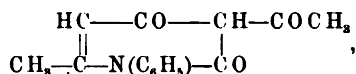
Mit Alkalien bildet die Säure neutral reagirende *Salze*, welche *ein* Atom Metall, und alkalisch reagirende, die *zwei* Atome enthalten. Das zweite Metallatom tritt an Stelle des Methenylwasserstoffs und wandert vielleicht an den Sauerstoff eines der benach-

[1]) Vgl. Ber. 24, 3600, 4098. — [2]) Feist, JB. f. 1890, S. 1491.

barten Carbonyle. Das *Monokaliumsalz*, $KC_9H_7O_6 + 2H_2O$, bildet farblose, verfilzte, in Wasser nicht ganz leicht lösliche Nadeln. Das *Dikaliumsalz*, $K_2C_9H_6O_6$, krystallisirt auf gleiche Weise, löst sich aber leichter als jenes. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Essigsäure oder Kohlensäure das Monokaliumsalz. Die *Natriumsalze* sind den Kaliumsalzen durchaus ähnlich. Die Lösung des neutralen Kaliumsalzes giebt mit *Silbersalz* einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag; mit *Baryum-*, *Calcium-* und *Zinksalz* farblose Nadeln, wovon der Baryumniederschlag durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist; mit *Kupfersalz* einen grünlichen Niederschlag. Das Dikaliumsalz giebt mit den genannten Reagentien ebenfalls Fällungen. — Der *Methylester*, $C_9H_7O_6, CH_3$, aus dem Silbersalz mit Methyljodid bereitet, aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt, bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 65° und läfst sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Er wird sehr leicht verseift, theilweise schon durch kaltes Wasser. — Mit überschüssigem, trockenem Brom liefert die Dehydracetcarbonsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bromwasserstoff hauptsächlich *Pentabromacetylaceton*, $C_5H_3Br_5O_2$, und die bereits bekannte *Bromdehydracetsäure*[1]). Dehydracetsäure giebt bei gleicher Behandlung die nämlichen Producte. Das Pentabromacetylaceton krystallisirt aus Alkohol auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 79°. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung bestimmt. Beim Aufbewahren, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Bromverbindung. In Alkalien ist sie unlöslich und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Hieraus kann man schliefsen, dafs zwei Bromatome an das mittlere Kohlenstoffatom gebunden sind; die Vertheilung der drei übrigen ist noch zu ermitteln. — Mit concentrirtem Ammoniakwasser bildet die Dehydracetcarbonsäure eine in farblosen, schwer löslichen Wärzchen sich ausscheidende, noch nicht analysirte Verbindung. — *Verhalten gegen Anilin und Phenylhydrazin.* Das *Anilid der Dehydracetcarbonsäure*, $C_8H_7O_4 . CO . NHC_6H_5$, entsteht, wenn man die Säure in möglichst wenig Eisessig löst, mit der berechneten Menge Anilin versetzt und fünf bis zehn Minuten im Wasserbade erhitzt. Es krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in langen, verfilzten, weifsen Nadeln, ist in

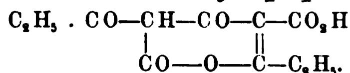
[1]) JB. f. 1876, S. 573; f. 1887, S. 1816.

heifsem Alkohol schwer löslich, in kaltem unlöslich, leicht löslich in Chloroform und Benzol, durch Ligroin fällbar. Es schmilzt bei 185°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Bei der trockenen Destillation, am besten im Vacuum, geht es unter Abspaltung von Kohlendioxyd in *Phenylmethylacetylpyridonon*,

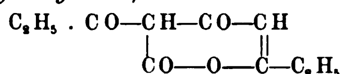


über. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in diamantglänzenden Blättchen, welche bei 217 bis 218° schmelzen und sich in Alkohol, sowie den meisten anderen Lösungsmitteln leichter als das Anilid lösen. In Natronlauge löst sich das Pyridonon und wird auch bei längerem Kochen der Lösung nicht zersetzt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Das *Anil des Dehydracetcarbonsäureanilids*, $C_8H_7O_3(=NC_6H_5).CO.NHC_6H_5$, wird erhalten, wenn Dehydracetcarbonsäure ohne Lösungsmittel mit überschüssigem Anilin gekocht wird; zunächst entsteht das Anilid, das bei längerem Erhitzen in das Anil übergeht. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol bildet es hellgelbe, feine, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 156 bis 157°. Es löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Durch kochende Alkalien wird es in Anilin und Dehydracetcarbonsäure zerlegt. Der eine Anilinrest nimmt darin dieselbe Stelle ein wie im Anilid, der zweite vertritt ein Carbonylsauerstoffatom der Dehydracetcarbonsäure. — Das *Phenylhydrazid*, $C_8H_7O_4.CO.NH.NHC_6H_5$, entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Dehydracetcarbonsäure und Phenylhydrazin in Eisessiglösung und scheidet sich beim Erkalten in gelben Krystallen ab. Es ist ein citronengelbes krystallinisches Pulver, welches bei 190 bis 191° schmilzt und von den meisten Lösungsmitteln nur in der Wärme aufgenommen wird. Löslich in Natronlauge, durch Kohlensäure fällbar. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat blau gefärbt. Ein *zweites Phenylhydrazinderivat* der Dehydracetcarbonsäure entsteht, wenn man sie mit überschüssigem Phenylhydrazin einige Minuten kocht. Es krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 259 bis 260°. Es ist unzersetzt destillirbar, aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure fällbar, beständig gegen kochende Alkalien und Säure. Es giebt mit Eisenchlorid keine Reaction und löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit dunkel-

rother Farbe. — Durch Behandlung von Acetondicarbonsäure mit Propionsäureanhydrid erhält man *Dehydropropionylessigcarbonsäure*,

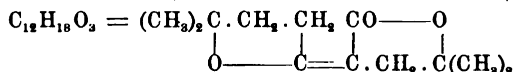


Aus Alkohol, worin sie leichter löslich ist als die Dehydracetcarbonsäure, krystallisirt sie in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 114 bis 115°. Sie gleicht sonst der Dehydracetcarbonsäure in jeder Beziehung. Wenn man die wässerige Lösung ihres Kaliumsalzes eindampft, so geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure in *Dehydropropionylessigsäure*,



über. Die neue Verbindung, mit Essigsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 72° und löst sich etwas leichter als die Dehydracetsäure. *O. H.*

T. Ströms. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocaprolacton [1]). — Das Isocaprolacton [2]) wurde aus Terebinsäure mit nahezu theoretischer Ausbeute dargestellt. Wenn man 1 Mol. desselben mit 1 Mol. Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung acht Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, so geht das Isocaprolacton, $C_6H_{10}O_2$, unter Abspaltung von Wasser in *Diisohexolacton*,



über. Als Nebenproduct bildet sich eine noch nicht näher untersuchte Säure [3]). Das Diisohexolacton (Erdmann's *Isocaprolactoid*) scheidet sich aus warmem Aether in grofsen, farblosen Krystallen, aus alkoholischer Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt 103,8° ab. Es ist schwerer als Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser, zerfliefslich in Chloroformdämpfen, sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Mit Wasserdampf ist es etwas flüchtig und verwandelt sich dabei langsam in Tetramethyloxeton. Wenn es mit verdünnter Natronlauge gekocht wird, so löst es sich allmählich als Natriumsalz der *Tetramethyloxetoncarbonsäure* oder *Diisohexonsäure*,



---

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 209—222. — [2]) JB. f. 1880, S. 759; f. 1881, S. 738. — [3]) Vgl. Erdmann, JB. f. 1885, S. 1655.

Die Säure krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_4 + {}^1/_2 H_2O$ und dem Schmelzpunkte 81°. Beim Erwärmen oder im Exsiccator verliert sie ihr Krystallwasser und schmilzt dann bei 108°. Aus Aether krystallisirt sie wasserfrei in kurzen, dicken, anscheinend hexagonalen Formen. Die Säure löst sich leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol, Aether und Alkohol; Zusatz von Wasser zu letzterer Lösung bewirkt Krystallisation. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie sich nach und nach in Tetramethyloxeton und Kohlensäure. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{12}H_{19}O_4)_2$, ist in heifsem Wasser schwerer als in kaltem löslich und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $Ba(C_{12}H_{19}O_4)_2$, krystallisirt in Nadeln und löst sich in Wasser und Alkohol. Das *Silbersalz*, $AgC_{12}H_{19}O_4$, ist ein weifser, lichtempfindlicher Niederschlag, der durch kochendes Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Bildung von Tetramethyloxeton und Abscheidung von Silber zersetzt wird. Wenn die Säure oder das Diisohexolacton mit Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure gekocht werden, so verwandeln sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure in *Tetramethyloxeton* [1]), $C_{11}H_{20}O_2$, das mit dem Wasserdampf überdestillirt. Es ist eine wasserhelle, neutrale Flüssigkeit von intensivem, etwas pfefferminzähnlichem Geruch, leichter als Wasser, in etwa 500 Thln. kaltem Wasser, schwerer in warmem Wasser löslich. Es siedet bei 178,5°, löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und wird weder von Alkalien noch von verdünnten Säuren verändert. — Bei der Behandlung des Isocaprolactons mit wässeriger oder alkoholischer Ammoniaklösung entsteht *γ-Oxyisocapronamid*, $(CH_3)_2COH(.CH_2)_2.CONH_2$. Das Amid krystallisirt aus Wasser in grofsen Tafeln, aus heifsem Chloroform in Blättchen vom Schmelzpunkt 101°. Es löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in kochendem Aether, sehr leicht in Alkohol. Beim Erwärmen im Paraffinbad auf 147° und darüber spaltet es sich wieder in Ammoniak und Lacton. Das *oxyisocapronsaure Ammonium*, $NH_4C_6H_{11}O_3$, wird aus dem Baryumsalz mit schwefelsaurem Ammonium erhalten. Es bildet hygroskopische Krystalle, schmilzt bei 127° und wird bei etwas höherer Temperatur vollständig in Ammoniak, Wasser und Lacton zerlegt. *O. H.*

S. R. Schryver. Researches on the Oxidation Products of

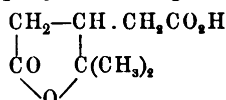
---

[1]) Vgl. Fittig und Dubois, JB. f. 1890, S. 1689, sowie Ann. Chem. 267, 187.

Turpentin Oil [1]). — Die Untersuchung bezweckte in erster Linie die Feststellung der Constitution der Terpenylsäure. Bei Oxydation des Terpentinöls erhielt Verfasser aufser dieser Säure und Terebinsäure eine Säure $C_9H_{14}O_6$, die bei 135° schmilzt und, wie aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht, mit der Camphoronsäure nicht identisch ist. Beim Destilliren der Terpenylsäure entsteht Teracrylsäure, $C_7H_{12}O_2$, die durch Bromwasserstoff in das isomere Heptolacton übergeht. Verfasser versuchte die letztgenannte Verbindung synthetisch darzustellen. Die Condensation zwischen Isovaleraldehyd und Malonsäure (nach Komnenos) führte nicht zu der Teracrylsäure. Es gelang aber, das Heptolacton in folgender Weise darzustellen: Methylisopropylketon wurde mit Hülfe von Allyljodid und Zink in Methylallylisopropylcarbinol verwandelt, welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in β-Methylisopropyl-β-milchsäure übergeht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt diese Säure Heptolacton, dessen Eigenschaften mit denen des von Fittig und Krafft [2]) dargestellten zusammenfällt. Dieser Synthese gemäfs ist seine Constitution folgende:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH(CH_3).C(CH_3)_2 \\ \;| \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CO \text{———} O \end{array}$$

Wird die Terpenylsäure mit Jodwasserstoff auf 180 bis 200° erhitzt, so geht sie in β-Isopropylglutarsäure über (Schmelzp. 99—100°). Die Constitution letzterer wurde durch Synthese derselben aus Isobutylidenmalonsäureester und Natriummalonsäureester und Spaltung des entstandenen Esters der vierbasischen Säure durch Erwärmen mit Salzsäure festgestellt. Aus den Resultaten der Untersuchung wird gefolgert, dafs die Terpenylsäure folgendermafsen constituirt ist:



Ht.

R. Anschütz. Ueber die Bildung der Phoronsäure aus Phoron [3]). — Es fehlte bis jetzt der directe Nachweis für den Zusammenhang zwischen dem bei 28° schmelzenden Phoron und der Phoronsäure. Es ist dem Verfasser gelungen, die Säure unter Vermittelung des Nitrils aus dem Phoron darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde dieses mit Salzsäure gesättigt, das entstandene Additionsproduct mit Cyankalium behandelt und das Nitril mit Salzsäure verseift. Die erhaltene Phoronsäure schmolz bei 184°

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1327—1345. — [2]) JB. f. 1881, S. 740. — [3]) Ber. 26, 827—828.

und gab bei der Oxydation mit Salpetersäure reichlich Dimethylmalonsäure. Die vom Verfasser früher aufgestellte Constitutionsformel der Phoronsäure steht mit der Synthese in vollem Einklange. *Ht.*

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

H. Kiliani und H. Sanda. Ueber die Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat[1]. — Aus Milchzucker erhielt Kiliani[2] früher nur 3 Proc. *metasaccharinsaures Calcium*. Aus Galactose bekamen die Verfasser nunmehr 14 Proc. und fanden in der Mutterlauge eine neue Saccharinsäure, die *Parasaccharinsäure*, auf. Man vermischt eine Lösung von 1 Thl. Galactose in 10 Thln. Wasser mit 0,5 Thln. frischen Kalkhydrates und läfst die Mischung in einer luftdicht verschlossenen Flasche vier Wochen stehen. Am ersten Tage ist fleifsig umzuschütteln. Die Lösung wird dann von dem schleimigen Niederschlage, den man mit möglichst wenig Wasser nachwäscht, abfiltrirt. Filtrat nebst Waschwasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers drei Stunden lang gekocht, die dabei ausfallenden basischen Kalksalze abfiltrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, erhitzt, filtrirt und bis zum doppelten Gewicht der angewandten Galactose eingedampft. Die erkaltete Flüssigkeit impft man, wenn möglich, mit etwas metasaccharinsaurem Kalk und stellt zur Krystallisation des metasaccharinsauren Calciums hin. Isosaccharinsäure entsteht aus Galactose nicht. *Metasaccharinsaures Baryum*, $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in feinen Prismen oder Nadeln, erweicht bei 85° und löst sich in heifsem Wasser bedeutend leichter als in kaltem. *Metasaccharinsäure-Phenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_5N_2H_2C_6H_5 + H_2O$, durch Erhitzen von Metasaccharin mit essigsaurem Phenylhydrazin[3] bereitet, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Blättchen und schmilzt unter Zersetzung zwischen 100 und 105°. — Zur Darstellung der *Parasaccharinsäure* fällt man aus den Mutterlaugen von der Bereitung des metasaccharinsauren Calciums mit Oxalsäure den Kalk genau aus, concentrirt das Filtrat und schüttelt es zur Entfernung der Milchsäure oft mit Aether aus. Dann sättigt man den sauren Syrup zu einem Drittel mit Baryumcarbonat, setzt Alkohol zu und

---

[1]) Ber. 26, 1649—1655; Chem. Centr. 64, II, 427 (Auszug aus Dissertation). — [2]) JB. f. 1883, S. 1365. — [3]) JB. f. 1889, S. 1293.

läſst krystallisiren. Das ausgeschiedene parasaccharinsaure Baryum beträgt etwa 9,6 Proc. der angewandten Galactose, enthält aber noch ein wenig Metasaccharinsäure, wovon es durch Ueberführung in das Saccharin und das Calciumsalz leicht getrennt werden kann. Die freie Parasaccharinsäure krystallisirt ebenso wenig wie ihr Lacton, das Parasaccharin. Auch ein krystallisirtes Parasaccharinsäure-Phenylhydrazid konnte nicht erhalten werden. Das *Parasaccharin* scheint in wässeriger Lösung annähernd das gleiche Drehungsvermögen zu besitzen wie das Metasaccharin. Von diesem unterscheidet es sich aber durch seine Reductions- und seine Oxydationsproducte. Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es zu α-Aethylbutyrolacton [1]) reducirt. Beim Erhitzen mit Silberoxyd giebt die Parasaccharinsäure Kohlensäure, Glycolsäure und geringe Mengen eines Zwischenproductes, jedoch keine Essigsäure. Danach kommt der Parasaccharinsäure eine der beiden folgenden Formeln zu: $CH_2OH.CHOH.CH(CO_2H).CHOH.CH_2OH$ oder $CH_2OH.CH_2.C(OH)(CO_2H).CHOH.CH_2OH$. Das *parasaccharinsaure Baryum*, $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$, gleicht dem metasaccharinsauren Baryum vollständig. Das *Calciumsalz* krystallisirt nicht. *O. H.*

F. Naquet [2]) stellt nach D. R.-P. Nr. 64401 *Weinsäure* aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker dar durch Behandlung mit Salpetersäure in statu nascendi. 100 Thle. Stärke werden zuerst behufs Verzuckerung mit Wasser und 90 Thle. Schwefelsäure (51 bis 52° B.) erhitzt, dann 180 Thle. Schwefelsäure, 500 Thle. Wasser und 150 Thle. Natriumnitrat oder die äquivalente Menge Kaliumnitrat zugefügt und das Gemisch auf 100° erhitzt, bis die Reaction sich verlangsamt, dann noch zwei bis drei Tage, jedoch unterhalb 100°, erhitzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Die Beendigung der Reaction ist am Aufhören der Gasentwickelung zu erkennen. Man dampft dann zu Syrup ein, schlägt die freie Säure mittelst Calciumcarbonats nieder, filtrirt mit der Filterpresse und wäscht aus. Aus dem Filtrat wird die Weinsäure durch Calciumcarbonat als Calciumtartrat abgeschieden und der gut ausgewaschene Niederschlag in der gewöhnlichen Weise mit Schwefelsäure zersetzt. Ausbeute 120 bis 140 Thle. Calciumtartrat resp. 56 bis 64 Thle. Weinsäure. *S.*

Ch. Ordonneau. Du tartrate de chaux retiré des résidus de distillerie, de son dosage et de son raffinage [3]). — Verfasser

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1057. — [2]) Dingl. pol. J. 288, 257. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 66—70.

beschreibt eine Methode, aus den Nachweinen der Weindestillation die Weinsäure in Form von weinsaurem Kalk zu gewinnen. Der Zusatz von Kalk darf nicht bis zur vollständigen Sättigung geschehen, denn dann fällt viel Aepfelsäure mit. Auch darf der Niederschlag nicht mit Chlorcalcium behandelt werden, weil sich hierbei lösliches Calciumtartromalat bildet. Zwei Methoden zur Werthbestimmung dieses Calciumtartrats werden beschrieben. *Ht.*

Halenke und Möslinger. Abscheidung von Thonerde und Eisen aus den damit verunreinigten weinsauren Laugen. D. R.-P. Nr. 71369[1]). — Die Laugen werden mit soviel Chlormagnesium versetzt, dafs auf 1 Thl. vorhandener Thonerde mindestens 2 Thle. Magnesia entfallen. Darauf wird entweder die gesammte Weinsäure in Form des Kalksalzes durch Aetzkalk, Chlorcalcium u. s. w. in bekannter Weise gefällt und hierauf das Fällungsproduct, welches aufser Kalk und Magnesia die Gesammtmenge des vorhandenen Eisens und der Thonerde enthält, entweder in der Flüssigkeit direct oder nach seiner Trennung von der Flüssigkeit mit Kalium oder Natriumcarbonat (oder auch den Alkalihydraten) in zur Zersetzung hinreichender Menge gekocht. Die in obiger Weise mit Chlormagnesium versetzte Lauge kann aber auch mit Umgehung der Kalkfällung direct mit Pottasche oder Soda gekocht werden. Die von dem leicht filtrirbaren Niederschlage der kohlensauren Erdalkalien und der Erden getrennte Lösung enthält die gesammte Weinsäure als weinsaures Alkali und ist frei von Thonerde und bis auf unerhebliche Spuren auch frei von Eisen. Für die Zwecke der Weinsäurefabrikation werden die so gereinigten Laugen nach schwachem Ansäuern mit dem aus der Zersetzung des weinsauren Kalkes im Hauptbetriebe abfallenden noch feuchten Gyps in der Wärme digerirt und der entstandene eisen- und thonerdefreie weinsaure Kalk in den Hauptbetrieb zurückgeführt. Es ist unerheblich, in welcher Form und an welcher Stelle der Zusatz von Magnesiaverbindungen erfolgt. Das Verfahren kann auch zur analytischen Bestimmung der Weinsäure in den mit Thonerde und Eisen verunreinigten Rohmaterialien dienen. *Bm.*

A. Colson. Sur la formule de l'acide tartrique ordinaire (réponse à M. M. Friedel et Le Bel)[2]). — Verfasser discutirt die stereochemische Formel der Weinsäure und will, besonders gegen Friedel und Le Bel, geltend machen, dafs die stereochemischen Theorien nicht genügend klar sind und dafs der Begriff des Asymmetrieproductes fehlerhaft ist. *Ht.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 93, 655—656. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 87—90.

C. Chabrié. Ueber die Giftigkeit der stereoisomeren Weinsäuren und über eine allgemeine Formel für die Messung der giftigen Wirkung[1]). — Chabrié hat die Toxicität von verschiedenen stereoisomeren Weinsäuren bei den den Kaninchen gemachten Einspritzungen verglichen. Auf Grund seiner zahlreichen Untersuchungen stellt er folgende Formel auf:

$$1/x = \frac{p\,.\,1000}{P} \cdot f(T),$$

wo x die Giftigkeit der untersuchten Substanz vom Gewichte p ausdrückt; P ist das Gewicht des Kaninchens, T die Zeit, welche von der Einspritzung bis zum Tode des Thieres verfliesst, $f(T)$ ist noch nicht näher bekannt, ist aber dem T fast gleich und kann als solches angenommen werden. Daraus

$$x = \frac{P}{p\,.\,1000} \cdot \frac{1}{T}.$$

Experimente ergaben folgende Werthe x: für die linksdrehende Weinsäure — 0,031, für die rechtsdrehende — 0,014, für die Traubensäure — 0,008, für die unspaltbare inactive Weinsäure — 0,006. Penicillium zerstört in einer Lösung von Traubensäure die Rechtsweinsäure, wodurch die Lösung giftiger wird. Die Concentration hat auf die Giftigkeit des Stoffes einen sehr hohen Einfluſs. *Wr.*

E. Maumené[2]) („Sur l'émétique de baryte") schreibt auf Grund älterer Analysen von Dumas und **Piria**, sowie eigener Barytbestimmungen, dem *Barytbrechweinstein* die Formel (nach älteren Atomgewichten) $C_8H_{7,79}O_{13,79}(SbO_3)_{1,17}(BaO)_{1,07}$ zu. *Antimonsulfür* ist ferner nach ihm $SbS_{2,5}$ zufolge Schwefelbestimmungen von Vauquelin, Proust und Maumené. *S.*

J. Fayollat. Sur les méthyltartrates et éthyltartrates alcalins[3]). Die Arbeit bezweckt die Bestimmung der *Circularpolarisation der Alkali-* (zum Theil *Erdalkali-*)*salze*, der *Methylester-* resp. *Aethylesterweinsäure*. Bereitet wurden die letzteren durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Methyl- resp. Aethylalkohol auf dem Wasserbade und Neutralisiren der zähflüssigen Producte mit den freien Basen oder ihren Carbonaten. Die Salze sind krystallisirt, sämmtlich wasserfrei, in Alkohol wenig löslich. Die zu den Bestimmungen angewendeten wässerigen Lösungen enthielten 1 g-Mol.

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1410—1413. — [2]) Daselbst **117**, 666—668. — [3]) Daselbst, S. 630—633.

auf 8 Liter Wasser, mit Ausnahme der Ca- und Ba-Salze, welche nur halb so concentrirt waren. Die Versuchstemperatur ist leider nicht angegeben, wodurch der Werth der Zahlen sehr problematisch wird.

Salze der Methylesterweinsäure	$[\alpha]_D$	Salze der Aethylesterweinsäure	$[\alpha]_D$
Li	+ 26,5	Li	+ 28,8
NH_4	+ 28,0	Na	+ 27,5
Na	+ 21,0	K	+ 21,6
K	+ 22,7	Ca	+ 24,3
Freie Estersäure	+ 18,1	Ba	+ 20,3
Weinsäure	+ 16,1	Freie Estersäure	+ 21,8

Aufserdem werden noch Zahlen für die Drehung der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen in absolutem Alkohol angegeben. *S.*

E. Mulder. Ueber eine von der Weinsäure abgeleitete Ketonverbindung[1]). — Mulder theilt in einer voluminösen Abhandlung die Details einer Untersuchung über *Dinatriumweinsäureester* und eine daraus durch Umsetzung mit Kupferchlorid dargestellte *Kupferverbindung* mit. Letzterer wird die Formel $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ zugeschrieben und einem daraus durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen, nicht krystallisirbaren Körper die Formel $C_8H_{12}O_5$. Mit Phenylhydrazin giebt derselbe eine krystallisirte Verbindung. *S.*

H. J. H. Fenton. The Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron[2]). — Setzt man eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd zu einer Weinsäurelösung, die eine Spur Ferrosalz enthält, so tritt Gelbfärbung ein, die beim Zufügen von Kali in Violett übergeht. Ein Ueberschufs von Superoxyd ist zu vermeiden. Da andere organische Säuren diese Reaction nicht geben, kann dieselbe zum Nachweis der Weinsäure benutzt werden. Die Violettfärbung wird durch Säuren aufgehoben, Schwefelsäure bewirkt vorübergehende Grünfärbung. Die Verbindung, die diese Färbung mit Ferrisalzen hervorruft, ist krystallinisch und besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_2H_2O_3$. Sie wird am besten dargestellt, indem man Weinsäure in etwas heifsem Wasser löst, etwa ein Zwanzigstel ihres Gewichts reducirtes Eisen hinzufügt

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 51—105; Chem. Centr. 64, II, S. 529 u. 644. — [2]) Chem. News 67, 238.

und erhitzt, bis alles gelöst ist. Nach dem Erkalten setzt man bei niederer Temperatur tropfenweise soviel Wasserstoffsuperoxyd zu, bis die Flüssigkeit fast schwarz geworden ist. Dann giebt man allmählich unter steter Kühlung schwach wasserhaltiges Phosphorpentoxyd hinzu und extrahirt mit Aether. Nach Verjagen des Aethers fällt mit kaltem Wasser ein weifses Pulver. Dasselbe ist ein starkes Reductionsmittel und reagirt mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Blausäure wie ein Keton. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Bru.*

F. Ssanotzki. Zur Frage über die Bestandtheile von Vaccinium Arctostaphylos [1]). — Verfasser theilt mit, dafs er in dem wässerigen Destillate der Blätter von Vaccinium Arctostaphylos Spuren von Ameisensäure und 0,169 Proc. *Chinasäure* gefunden hat. Zur Bestimmung der letzteren wird der wässerige Auszug mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und dann eingeengt, worauf sich die Chinasäure in farblosen, tafelförmigen Krystallen abscheidet. *Mt.*

Charles Wehmer. Synthetische Darstellung von Citronensäure durch Gährung der Glucose [2]). — Gewisse Fadenpilze bewirken in Zuckerlösungen von bestimmtem Gehalt die Entstehung von Citronensäure. Die wirksamen Pilze, deren Sporen in der Luft verschiedener Oertlichkeiten häufig sind, bilden auf der Oberfläche der Lösungen grüne Gewebe, deren Dicke $^1/_2$ cm und mehr beträgt. Sie ähneln dem Penicillium, unterscheiden sich jedoch von demselben durch schwierig festzustellende morphologische Eigenthümlichkeiten und können durch Culturen leicht gesondert werden (*Citromycetes pfefferianus* und *glaber*). — Die Anwesenheit entstandener Citronensäure scheint ohne schädlichen Einflufs auf den Verlauf der Gährung zu sein. Es vergähren bis zu 50 Proc. der angewandten Glucosemenge (11 kg Glucose lieferten 6 kg reine Citronensäure). Die Fabrik chemischer Producte zu Thann (Elsafs) hat das bereits patentirte Verfahren in gröfserem Mafsstabe zur Ausführung gebracht. *Hr.*

Th. Salzer. Ueber Citronensäure und ihre Alkalisalze [3]). — In Fortsetzung der früheren Untersuchung [4]) hat Salzer zunächst das Verhalten der freien Citronensäure beim Erwärmen studirt. Citronensäure in ganzen Krystallen hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Die fein geriebene Säure verliert das Krystallwasser bei

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **32**, 644—645. — [2]) Compt. rend. **117**, 332—333; Bull. soc. chim. [3] **9**, 728. — [3]) Arch. Pharm. **231**, 514—521. — [4]) JB. f. 1891, S. 1734.

langsamem Erwärmen auf 55° vollständig und kann dann ohne bemerkbare Veränderung bis etwa 160° erhitzt werden; bei weiterer Temperatursteigerung beginnt die Schmelzung, jedoch unter gleichzeitigem Verlust an Kohlensäure. Säure, welche eine Spur Schwefelsäure oder Staub enthält, ist wesentlich leichter schmelz- bezw. zerlegbar. Die so entwässerte Säure giebt beim Auflösen in Wasser wieder wasserhaltige Krystalle. Die nach Buchner und Witter[1]), d. h. durch Eindampfen der wässerigen Lösung bis 130°, erhaltene „wasserfreie" Säure schmolz allerdings bei 153°, verlor aber bei 100° noch 2,2 Proc. Wasser, welche (und nicht mehr) an der Luft wieder aufgenommen wurden; die wirklich modificirte wasserfreie Säure ist nicht hygroskopisch. Die Witter'sche „wasserfreie" Säure gab keine anderen Salze als die gewöhnliche Säure. — *Alkalisalze.* Das früher beschriebene *Monokaliumcitrat*, $C_6H_7O_7K$, hat Gill krystallographisch untersucht. System triklin. Combination einer prismatischen Zone $a(100)$, m, n, $b(010)$, l mit den Endflächen $c(001)$, q, v, w (letztere auch fehlend). Oft dick tafelartig durch Vorherrschen von c. Flächen stets geknickt und mit mehreren Reflexen, die Schwankungen in den Winkeln daher so grofs, dafs das Axenverhältnifs nicht genau bestimmbar ist. Winkel $a:b = 87^\circ 5'$, $b:c = 119^\circ 18'$, $c:a = 88{,}3'$, $b:m = 66^\circ 58'$, $c:q = 49^\circ 2'$. Das früher beschriebene pulverförmige Natriumsalz $C_6H_7O_7Na$ konnte nicht mehr für sich allein gewonnen werden, sondern stets vermischt mit einer überwiegenden Menge eines Krystallrinden bildenden Salzes mit $1\,H_2O$. Beide bleiben beim Umkrystallisiren unverändert, so dafs aus einem Gemenge wieder beide Salze erhalten werden. Das Krystallwasser entweicht erst bei 110°, dennoch verlieren die Krystallrinden bei längerem Liegen ihren Glanz und werden wasserärmer. Das wasserhaltige Salz ist nach dem optischen Verhalten rhombisch; es löst sich in etwa 5 Thln. kaltem und $1^1/_4$ Thln. kochendem Wasser, das wasserfreie etwas schwerer. Das von Heldt beschriebene *Dinatriumsalz*, $C_6H_6O_7Na_2 + H_2O$, konnte nur durch Eingiefsen einer Lösung von 1 Mol. Citronensäure in dünnem Strahl in eine Lösung von 2 Mol. Trinatriumcitrat unter beständigem Umrühren gewonnen werden. Es löst sich in $1^1/_3$ Thln. kalten Wassers und verliert das Wasser bei 137°. Auf andere Art (Zusatz von 1 Mol. Soda zur Lösung von 1 Mol. Säure oder umgekehrt, oder Mischen gleicher Moleküle Mono- und Trinatriumcitrat) werden Gemische erhalten, die keiner

[1]) JB. f. 1892, S. 1820.

einfachen Formel entsprechen [1]) und auch bei der optischen Untersuchung durch Groth nicht homogen erschienen. Meistens ist die erste Krystallisation zu alkalisch, die folgenden zu sauer. Nur zwei Krystallisationen entsprachen den Formeln $C_6H_6O_7Na + 2H_2O$ und $C_6H_6O_7Na_2 + 2^1/_2 H_2O$ (letzteres ist nach den optischen Eigenschaften monoklin oder triklin); sie lösten sich erst in 3 Thln. kalten Wassers und verloren das meiste Krystallwasser bei 100°. — Salzer glaubt, dafs die Verschiedenheit der Salze von gleicher Sättigungsstufe auf die Verschiedenheit der das Metall enthaltenden Carboxylgruppen zurückzuführen sei. *S.*

C. Wehmer. Zur Charakteristik des citronensauren Kalkes und einige Bemerkungen über die Stellung der Citronensäure im Stoffwechsel [2]). — Gewisse Hyphomycetenarten vermögen aus Zuckerlösungen Citronensäure zu bilden, was technisch ausgenutzt werden kann. Zu diesem Zwecke werden die Hyphomyceten auf Kalkstein cultivirt, wo direct Kalkcitrat entsteht. Krystallform und Löslichkeit des Kalkcitrats rufen die Vermuthung hervor, dafs die als Oxalat beschriebenen Sphärokrystalle aus den Zellen gewisser Phanerogamen Citrat sein könnten. *Hz.*

W. H. Perkin jun. [3]) hat seine frühere Untersuchung [4]) über die Gewinnung von Tetramethylentetracarbonsäure und Tetramethylendicarbonsäure aus dem Butantetracarbonsäureäther fortgesetzt. Er fand, dafs sich die Ausbeute an *Butantetracarbonsäureäther* sehr erhöht, wenn man statt des Aethylenbromids Aethylenchlorid unter bestimmten Bedingungen auf Natriummalonsäureäther einwirken läfst. Die in Wasser sehr leicht lösliche *Tetramethylentetracarbonsäure*, $[CH_2C(COOH)_2]-[CH_2C(COOH)_2]$, krystallisirt daraus mit 2 Mol. Krystallwasser in dicken Prismen, welche bei 198 bis 203° unter Zersetzung in Kohlensäure und Tetramethylendicarbonsäure schmelzen. Die *Tetramethylendicarbonsäure*, $[CH_2-CH-COOH]-[CH_2-CH-COOH]$, krystallisirt aus Wasser in grofsen farblosen, bei 137 bis 138° schmelzenden Prismen. Der *Dimethyläther*, $C_4H_6(COOCH_3)_2$, siedet bei 222 bis 223°. Durch Kochen mit Acetylchlorid wird die Tetramethylendicarbonsäure in das bei 75° schmelzende und bei 270 bis 273° unzersetzt destillirende *Anhydrid*, $C_4H_5(-CO-, -CO-)=O$, übergeführt, welches beim Kochen mit Anilin das aus Methylalkohol in farblosen, bei 127° schmelzenden Blättchen krystallisirende

---

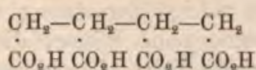
[1]) Die Na-Bestimmung wird am besten acidimetrisch ausgeführt. — [2]) Ber. dtsch. botan. Ges. **11**, 333—343; Ref. Chem. Centr. **64**, II, 536. — [3]) Ber. **26**, 2243—2246. — [4]) JB. f. 1886, S. 1373 ff.; f. 1887, S. 1497 ff.

Tetramethylendicarbonsäureanil, $C_4H_6(-CO-, -CO-)=NC_6H_5$, liefert. Die Tetramethylendicarbonsäure verhält sich in jeder Beziehung wie eine gesättigte Säure, sie wird von kochender Permanganatlösung nur äufserst langsam angegriffen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure anscheinend einfach, ohne Gasentwickelung, in das Anhydrid übergeführt. Auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° bleibt sie unverändert, und es gelang nicht, sie in eine Isomere umzuwandeln. Bei der Einwirkung von Brom (30 g) auf ein Gemisch von Tetramethylendicarbonsäureanhydrid (5 g) und Phosphor (1 g) erhält man *Dibromtetramethylendicarbonsäure*, $[CH_2-CBr-COOH]-[CH_2-CBr-COOH]$, in glänzenden, bei 198 bis 203° schmelzenden Blättchen. Diese Säure verliert beim Kochen mit Alkalien 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Bromwasserstoff und geht dabei nach der Gleichung: $[CH_2-CBr-COOH]-[CH_2-CBr-COOH] = (CH=CH)-(CH_2-CBr-COOH) + HBr + CO_2$ in die ungesättigte, aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 122° krystallisirende ungesättigte Säure $C_5H_5BrO_2$ über, deren *Baryumsalz*, $C_{10}H_8Br_2O_4Ba$, Blättchen darstellt. Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf diese Säure, $C_5H_5BrO_2$, erhält man quantitativ die Säure $C_5H_5Br_3O_2 = (CHBr-CHBr)-(CH_2-CBr-COOH)$, welche wahrscheinlich als eine Tribromtetramethylencarbonsäure aufzufassen ist. Schliefslich wies Perkin noch darauf hin, dafs durch Einwirkung von Alkyljodiden u. s. w. auf die Natriumverbindung des Butantetracarbonsäureäthers beliebige α-α_1-Derivate der Butantetracarbonsäure und der Adipinsäure erhalten werden können. *Wt.*

K. Auwers. Ueber Butantetracarbonsäure und eine neue Bildungsweise von Pentamethylenderivaten [1]). — Bei der Condensation von Natriummalonsäureester mit Aconitsäureester entstehen drei wohl charakterisirte Säuren und zwar, je nach den Versuchsbedingungen, in verschiedener Menge. Die gröfste Ausbeute an der unten zu beschreibenden Ketonsäure vom Schmelzp. 189° wird auf folgendem Wege erhalten: Eine Auflösung von Natrium (1 At.) in der 12- bis 15fachen Menge Alkohol wird mit Malonsäureester (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt und 20 Minuten auf dem Wasserbade digerirt. Hierauf fügt man Aconitester (1 Mol.), der auf 100° vorgewärmt ist, hinzu und erwärmt noch zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade. Darauf wird der Alkohol abdestillirt und die rückständige Masse in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein Oel aus, dessen Menge beim Ansäuern noch

[1]) Ber. 26, 364—378.

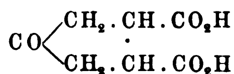
zunimmt. Dieses Oel wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure direct verseift. Ist die Flüssigkeit nach vollendeter Verseifung noch erheblich dunkel gefärbt, so ist es gut, sie noch mit Thierkohle zu kochen. Beim Erkalten der Flüssigkeit beginnt eine reichliche Ausscheidung von derben Krystallen. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen auf die Hälfte seines Volumens noch weitere Krystalle, deren Abscheidung jedoch längere Zeit dauert. Man kann auf diese Weise noch zwei bis drei Krystallfractionen gewinnen, bis schliefslich dicker Syrup zurückbleibt. — Die erste Krystallisation ist ein Gemisch von drei Säuren. Sie wird in so viel heifsem Wasser gelöst, dafs beim Erkalten keine Krystallisation erfolgt. Beim Stehen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure scheiden sich Krystalle der Säure vom Schmelzp. 244° ab. Nach dem Eindampfen des Filtrats auf halbes Volumen findet reichliche Ausscheidung der Säure vom Schmelzp. 189° statt. Die übrigbleibende Lauge wird mit den später erhaltenen Krystallisationen des Verseifungsproductes vereinigt und daraus zunächst noch etwas Säure (189°) gewonnen, deren Mutterlaugen schliefslich zu einem dicken Brei seideglänzender Nadeln der Säure vom Schmelzp. 185° erstarren. Jede der drei abgeschiedenen Säuren mufs durch wiederholtes Umkrystallisiren auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden. Die Säure vom Schmelzp. 185° hat noch nicht mit völliger Sicherheit charakterisirt werden können. Es entwickelt sich beim Schmelzen derselben Gas, welches lediglich aus Wasserdampf zu bestehen scheint. — Die bei 244° schmelzende Säure ist *Butantetracarbonsäure*,



$$\begin{matrix} CH_2 - & CH_2 - & CH_2 - & CH_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2H \end{matrix}$$

Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in rosettenförmig verwachsenen sechsseitigen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform, so gut wie unlöslich in Ligroin. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Molekulargewicht berechnet 234, gefunden (Raoult'sche Methode) 230. Das *Silbersalz* ist weifs, amorph, lichtbeständig, bräunt sich bei 100°. Das *Kupfersalz* ist ein bläulich-grüner, mikrokrystallinischer Niederschlag, das *Bleisalz* ein amorphes, grauweifses Pulver. Chlorbaryum bringt in der Lösung des Ammonsalzes eine schwer lösliche, weifse Fällung hervor. Kaliumpermanganat in Sodalösung greift die Säure nicht an. — Das zweifache *Anhydrid* der *Butantetracarbonsäure*, $C_8H_6O_6$, wird gebildet, wenn man 1 Thl. der Säure mit 5 bis 6 Thln. Acetyl-

chlorid im Rohr auf 100° erhitzt. Es bildet nach dreitägigem Erhitzen im Rohr durchsichtige Krystalle, welche nahezu unlöslich sind in Aether, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Chloroform, wenig in absolutem Alkohol, ziemlich leicht dagegen in Aceton, aus welchem es durch Fällen mit Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 172 bis 173° erhalten wird. Beim Erhitzen mit Natronlauge erhält man eine Lösung, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure die Säure (244°) gefällt wird. Die bei 189° schmelzende Säure ist die *Ketopentamethylendicarbonsäure*,



deren Entstehung aus der Butantetracarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser erklärt werden kann. Diese Säure bildet das Hauptproduct bei dem oben beschriebenen Condensationsvorgang. Aus heifsem Wasser erhält man sie in glänzenden, derben Krystallen, häufig von octaëdrischem Habitus. Sie ist mäfsig löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Aceton und Alkohol, wenig in siedendem Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Molekulargewicht berechnet 172, gefunden (nach Raoult's Methode) 166, 167. — Der zweibasische Charakter der Säure wurde durch Titration festgestellt. *Silbersalz*, $C_7H_6O_5Ag_2$, ist ein schwerer, weifser Niederschlag, der sich am Lichte dunkel färbt und bei 100° nicht an Gewicht verliert. Von Permanganat in Sodalösung wird die Säure angegriffen. Erhitzt man die Säure unter gewöhnlichem Druck über ihren Schmelzpunkt, so tritt völlige Zersetzung ein. Bei der Vacuumdestillation entsteht eine neue Säure, die in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 140° krystallisirt. Die genaue Untersuchung dieser Säure steht noch aus. Auch durch Einwirkung von Acetylchlorid, welche erst bei 115 bis 120° bemerkbar wird, gelang die beabsichtigte Darstellung des Anhydrids der Ketonsäure nicht. Unter den Oxydationsproducten der Säure, welche durch Kaliumpermanganat und durch Salpetersäure entstanden, konnte Oxalsäure nachgewiesen werden. — Der *Dimethylester* der Ketonsäure, $C_9H_{12}O_5$, krystallisirt aus heifsem Ligroin in weifsen, federförmig verwachsenen Nadeln, die constant bei 63 bis 64° schmelzen. Der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *Diäthylester* wird durch eine alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin in das *Oxim*, $C_{11}H_{17}NO_5$, übergeführt, welches bei 74° schmilzt, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist. Ligroin und Schwefelkohlenstoff nehmen

es nur in geringem Maſse auf. Es löst sich nicht in kalter Sodalösung, wohl aber in Natronlauge. Das *Hydrazon* des *Diäthylesters*, $C_{17}H_{22}N_2O_4$, bildet, aus heiſsem Alkohol krystallisirt, gelbe Krystallnadeln, welche bei 105° schmelzen und an der Luft bald dunkel und klebrig werden. — Um zu einer Pentanpentacarbonsäure zu gelangen, wurde die Condensation von Natriumäthenyltricarbonsäureester mit Aconitsäureester versucht. Als Product der Reaction konnte jedoch nur *Bernsteinsäure* charakterisirt werden, deren Auftreten leicht verständlich ist, da unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt keine Condensation stattfindet, so daſs der Aethenyltricarbonsäureester bei der Verseifung die Bernsteinsäure liefert. *Hr.*

E. Maumené. Ueber die Darstellung der Schleimsäure durch Oxydation des arabischen Gummis[1]. — Wenn man auf 1 Mol. Gummi 3 Mol. Salpetersäure anwendet von der durch die Formel $HNO_3 + 8^1/_2 H_2O$ ausgedrückten Concentration (durch Verdünnung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36 mit ihrem gleichen Gewicht Wasser zu bereiten), so erhält man 52 bis 53 Proc. des Gummis an Schleimsäure. Wenn das Gummi vorher drei Tage bei 165° getrocknet wird, so liefert es 64 bis 69 Proc. Schleimsäure. Verschiedene Gummisorten sollen übrigens verschieden groſse Ausbeute geben. Der Abdampfrückstand vieler Weinsorten enthält ebenfalls ein Gummi, das zu Schleimsäure oxydirt werden kann; auch dieses erfährt beim Erwärmen auf 165° eine „molekulare Condensation", wodurch die Ausbeute an Schleimsäure, auf das ursprüngliche Gewicht bezogen, erhöht wird. *O. H.*

Zd. H. Skraup. Ueber Isomerie in der Schleimsäurereihe[2]. — Werigo[3] hat angegeben, daſs durch Erhitzen von Schleimsäurediäthylester mit Acetylchlorid ein bei 177° schmelzender *Tetraacetylschleimsäureester* entsteht. Skraup hat gefunden, daſs je nach den Umständen zwei isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung entstehen, nämlich vorwiegend eine bei 189° schmelzende (α), wenn Acetylchlorid ohne Druck und nur kurze Zeit (eine Stunde) einwirkt, dagegen vorwiegend eine andere bei 122° schmelzende (β), wenn unter Druck etwa vier Stunden auf 100° erhitzt wird. α bildet sich ausschlieſslich bei allen anderen versuchten Aethylirungsmethoden, so mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 138—142. — [2]) Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 479—499 u. Monatsh. Chem. 14, 470—490. — [3]) JB. f. 1864, S. 399.

Schleimsäurediäthylester, welcher nach Malaguti bereitet wurde, schmilzt nicht, wie meistens angegeben wird, bei 158°, sondern bei 172° [1]). Man kann ihn auch durch Einleiten von Salzsäure in eine Suspension von schleimsaurem Kalk in 3 bis 4 Thln. Alkohol darstellen. Die anfänglich gallertartige Abscheidung geht bald in gut ausgebildete weiſse Krystalle von der Formel $[C_6H_8O_8(C_2H_5)_2]_2 + CaCl_2$ über (exsiccatortrocken); mit wenig Wasser verrieben, backen sie zusammen, und indem das Chlorcalcium in Lösug geht, krystallisirt der freie Ester aus. Zur Darstellung des *α-Tetracetylschleimsäureesters* werden 10 Thle. Schleimsäureester mit 16 Thln. Acetylchlorid unter Rückfluſs zum Sieden erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung nahezu beendet ist (etwa eine Stunde). Die erkaltete Masse wird mit Aether angerührt, verrieben und gewaschen, noch feucht mit dem doppelten Gewicht Aceton übergossen, nach etwa einer Stunde wieder abgesaugt und gewaschen, schlieſslich aus Eisessig umkrystallisirt, der in der Kälte nur etwa 4 Proc., kochend fast 50 Proc. Ester löst. Die Ausbeute an rohem (mit Aether gewaschenem) Ester beträgt bis 130 Proc. des Schleimsäureesters. Um den *β-Ester* zu erhalten, erhitzt man entweder, wie bei der Darstellung des α-Esters, jedoch vier Stunden lang, und behandelt das Rohproduct mit der dreifachen Menge Aceton, welches den β-Ester löst. Die Lösung wird abdestillirt und der Rückstand noch heiſs mit dem gleichen Gewicht kochenden Alkohols vermischt. Beim Erkalten krystallisiren zu blätterigen Aggregaten vereinigte Nädelchen. Durch Behandlung mit zur Lösung unzureichendem Aceton scheidet man etwas α-Ester ab und wiederholt die früheren Operationen. Oder man erhitzt unter Druck auf 100°, läſst die geöffneten Röhren 24 Stunden ruhig stehen, gieſst die Mutterlauge von den Krystallen ab und wäscht diese mit wenig Aether; ihre Menge beträgt 60 bis 80 Proc. des Schleimsäureesters, sie sind in Aceton bis auf 4 bis 6 Proc. löslich. Reiner α-Ester wird erhalten, wenn man 5 g Schleimsäureester mit 50 g Acetanhydrid und 10 g Natriumacetat über Nacht stehen läſst und dann zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, oder wenn man 5 g Ester mit 20 g Acetanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure acht Tage stehen läſst. Der α-Ester ist viel schwerer löslich als der β-Ester, er bedarf etwa 7 Thle. kaltes Chloroform, 30 Thle. siedenden Alkohol, 50 Thle. kaltes Benzol. Der β-Ester löst sich in circa

---

[1]) Auch der Schmelzpunkt der reinen Schleimsäure ist zu corrigiren. Sie schmilzt erst bei 225° unter heftiger Gasentwickelung.

3 Thln. kaltem Aceton, seine kalt gesättigte Chloroformlösung wird durch Alkohol gefällt. Ersterer giebt mit alkalischen Flüssigkeiten nur schwache Gelb-, letzterer Braunfärbung. In kalter concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide leicht und unzersetzt, in Aether sind sie sehr schwer, kaum in Wasser und Natriumcarbonat löslich. Ihre Lösungen in Chloroform sind optisch inactiv. Ihre Formel wurde aufser durch die Analyse auch durch Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult und Acetylbestimmung festgestellt. Durch schnelle Destillation, wobei der α-Ester eine nur merkliche, β-Ester eine erheblichere Zersetzung erleidet, ist eine Umwandlung beider in einander nicht zu erzielen, ebenso wenig durch Erhitzen mit Essigsäure oder Acetylchlorid unter Druck. Dagegen scheinen kleine Mengen β-Ester aus dem α-Ester zu entstehen, wenn man diesen mit 1 Mol. in Eisessig gelöster Salzsäure $2^1/_2$ Stunden im Rohr auf 100° erhitzt; mit mehr Salzsäure länger erhitzt, liefert er andere Producte. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure oder Salzsäure, die am besten in essigsaurer Lösung ausgeführt wird, liefern beide Ester Schleimsäure. Bei der Verseifung mit Alkalien entsteht nach Werigo Schleimsäure. Diese ist jedoch nicht das Hauptproduct. Läfst man die Ester (α mehrere Tage, β 24 Stunden) mit alkoholischer Natronlösung stehen (auf 20 g Ester 12 g Aetznatron in 180 g Alkohol), so bleiben 28 bis 29 Proc. der berechneten Menge schleimsauren Natrons als gelbliches (α) oder bräunlichgelbes (β) Pulver ungelöst. Das Filtrat giebt mit warmem Bleiacetat einen reichlichen Niederschlag, durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine unkrystallisirbare Säure von der Zusammensetzung der Schleimsäure erhalten wird, deren Salze ebenfalls nicht krystallisiren. Wird sie mit Kalkmilch genau neutralisirt, so fällt ein (A) *Calciumsalz*, $C_6H_8O_8Ca . 3H_2O$, als flockiger, hellgelber Niederschlag, in etwa 200 Thln. Wasser löslich; aus dem Filtrat wird durch Alkohol in reichlicherer Menge ein (B) zweites *Calciumsalz*, $C_6H_8O_8Ca . 2H_2O$, niedergeschlagen, welches leichter löslich ist (aus α-Ester dargestellt in 120, aus β-Ester in 50 Thln. Wasser). Beide geben mit Schwermetallsalzen gleichgefärbte Niederschläge, die Silberfällung aus α-Ester wird beim Kochen nur wenig, die aus β-Ester stark reducirt. — Gesättigtes alkoholisches Ammoniak wirkt auf beide Ester in der Kälte ein, jedoch auf β-Ester schneller als auf α-Ester. Die Producte sind ziemlich zahlreich, bei beiden Estern findet sich darunter das gewöhnliche *Schleimsäureamid*, welches sich bei 220° bräunt und bei 237 bis 240° unter Gasentwickelung schmilzt. Verschieden ist das Verhalten beider Ester gegen *Benzylamin*.

2 g β-Ester in 10 g Alkohol heiſs gelöst, rasch abgekühlt und zum Krystallbrei 1 ccm (2 Mol.) Benzylamin zugefügt, ging unter Gelbfärbung rasch in Lösung. Nach drei Stunden haben sich Krystalle von *Tetracetylbenzylaminschleimsäureester*, $CO_2Ae-(CH.OC_2H_3O)_4-CONHCH_2C_6H_5$, abgesetzt, die bei 182 bis 184° schmelzen; das Hauptproduct ist jedoch ein Oel, welches der Mutterlauge durch Aether entzogen wird. 2 g α-Ester, in Anilin gelöst, geben mit Benzylamin auſser unverändertem Ester nur ein öliges Product. — Mit Benzoylchlorid liefert Schleimsäureester bei Wasserbadwärme je nach der Menge des ersteren zwei verschiedene Producte, die jedoch nicht isomer sind, nämlich *Tribenzoylschleimsäureester* vom Schmelzp. 124°, in Alkohol leicht, und *Dibenzoylschleimsäureester* vom Schmelzp. 172° (174°?), in Alkohol schwer löslich. — *Tetraacetylschleimsäure* wird als Krystallmehl erhalten, wenn man 5 g Schleimsäure mit 25 g Essigsäureanhydrid und drei Tropfen Schwefelsäure oder etwas Chlorzink bis zur völligen Auflösung kocht (ca. eine Viertelstunde) und erkalten läſst[1]). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie bei 243° (Maquenne giebt den Schmelzp. 266° an). Die groſsen wasserklaren Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser resp. Alkohol, je nach dem Lösungsmittel, und verwittern schnell. Die Tetracetylschleimsäure löst sich in etwa 7 Thln. Alkohol. In Wasser ist sie auffallend leichter löslich als Schleimsäure. *Monoacetylschleimsäure* wurde aus den Mutterlaugen der Darstellung des α- und β-Tetraacetylschleimsäureesters erhalten. Sie enthält 1 Mol. Wasser, wovon sie die Hälfte im Vacuum verliert. — Die Isomerie des α- und β-Esters ist zur Zeit noch nicht zu erklären. *S.*

Schwefelderivate der Säuren.

William J. Smith. Ueber das Verhalten einiger schwefelhaltiger Verbindungen im Stoffwechsel[2]). — 1. *Aethylmercaptol des Acetons.* Dieser leicht oxydirbare Körper hat sich bei den Hundeversuchen als ganz unwirksam erwiesen, während sein Oxydationsproduct, das Sulfonal, sehr charakteristisch wirkt; daraus geht hervor, daſs die Wirkung des Sulfonals selbst wesentlich durch die schwere Angreifbarkeit seines Moleküls bedingt

---

[1]) Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läſst sich die Schleimsäure nicht acetyliren. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **17**, 459—467.

wird. Nach der Einnahme von Mercaptol gehen in den Harn nur Spuren des Sulfonals über, es erscheint dagegen im Harne eine organische schwefelhaltige Verbindung, wahrscheinlich die Aethylsulfosäure. 2. *α-Trithioaldehyd* wird im Organismus nur in kleiner Menge zur Bildung der Schwefelsäure oxydirt, er geht dagegen in den Harn in Form von einer Substanz über, die wahrscheinlich ein *Disulfonsulfid*, $C_6H_{12}S_3O_4$, ist. Der am Tage nach der Eingabe von 6 proc. α-Trithioaldehyd entleerte Harn liefs einen voluminösen, gallertartigen Niederschlag spontan fallen, welcher aus sehr feinen Nädelchen bestand. Nach Umkrystallisiren aus Wasser wurden farblose Nadeln erhalten, die in Natronlauge und in heifsem Wasser löslich waren, bei 230° zersetzt wurden, 38,8 Proc. Schwefel enthielten. 3. *Thioglycolsäure* wurde als Ammonsalz gegeben, wobei sich eine erhebliche Zunahme der Schwefelsäureausscheidung im Harne zeigte. 4. *Aethylidendiäthylsulfon* hat sich ähnlich wie Sulfonal[1]) verhalten. 5. *Aethylendiäthylsulfon*, welches unwirksam auf den Organismus ist, scheidet sich im Harne theilweise unverändert aus. Aus diesen und früheren Versuchen[2]) des Verfassers geht hervor, dafs die Schwefelsäure, welche im normalen Harne erscheint, nicht durch Oxydation schwefelhaltiger Atomcomplexe des Eiweifsmoleküls, welche Sulfongruppen, Sulfosäurereste oder einfache Sulfidbindungen enthalten, entsteht, sondern nur durch Oxydation von Verbindungen des Schwefels, wie sie in der Thioglycolsäure und dem Cystin oder Cysteïn enthalten sind, zu Stande kommen kann. Es ist auch wahrscheinlich, dafs der im Harne vorkommende Theil des nicht oxydirten Schwefels, welcher schwer oxydirbar ist, aus Sulfonen oder Sulfosäuren besteht. *Wr.*

Béla v. Lengyel. Ueber ein neues Kohlenstoffsulfid[3]). — Dieses wird erhalten, wenn man durch Schwefelkohlenstoffdampf einige Stunden lang den elektrischen Flammenbogen leitet[4]). Die stark riechende Flüssigkeit wird dann von einem darin suspendirten kohlenähnlichen, schwarzen Körper abfiltrirt und dieser mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Hierauf läfst man die Lösung zur Entfernung von freiem Schwefel einige Tage über Kupferspänen stehen und verdunstet nach dem Abfiltriren den Schwefelkohlenstoff in einem Strom trockener Luft. Die neue Verbindung,

---

[1]) W. J. Smith, Therapeut. Monatsh. 1888, Novemb. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 4. — [3]) Ber. 26, 2960—2968. — [4]) Aehnliche Verbindungen siehe JB. f. 1865, S. 140; f. 1866, S. 119; f. 1868, S. 162; f. 1870, S. 293; f. 1872, S. 131.

das *Tricarboniumdisulfid*, C_3S_2, bleibt als tiefrothe Flüssigkeit zurück, deren Dämpfe viel heftiger als Senföl zu Thränen reizen und empfindliche Augen- und Nasenkatarrhe verursachen. Auf der Epidermis erzeugt die Flüssigkeit einen schwarzen Fleck, ohne zu brennen. Das specifische Gewicht ist 1,27389; im luftleeren Raume läfst sich die Flüssigkeit bei 60 bis 70° destilliren, wobei aber ein Theil derselben in eine feste schwarze Modification übergeht. Bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck, bei raschem Erwärmen auf 110° explosionsartig, verwandelt sich die Flüssigkeit vollständig in die harte, schwarze Masse. Die rothe Flüssigkeit löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Benzollösung bringt sie eine dem angenommenen Molekulargewicht entsprechende Gefrierpunktserniedrigung hervor. Das Tricarboniumdisulfid verbrennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Von concentrirter Salpetersäure wird es entzündet, von Kalilauge mit dunkler Farbe gelöst. Das schwarze feste Umwandlungsproduct des Tricarboniumdisulfids wird von dem Verfasser für eine polymere Modification gehalten, obgleich die mitgetheilten Analysen im Kohlenstoffgehalt ein Plus von 3,6, im Schwefelgehalt ein Minus von 3,3 Proc. für die feste Verbindung gegenüber der flüssigen aufzeigen. Der schwarze Körper löst sich nur in Kalilauge und wird durch Säuren anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen giebt er Schwefel und ein schwefelhaltiges, entzündliches, nicht aus Schwefelkohlenstoff bestehendes Gas ab. In Chloroformlösung verbindet sich das Tricarboniumdisulfid mit 6 At. Brom zu dem *Bromid* $C_3S_2Br_6$. Dieses ist eine gelbe, aromatisch riechende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht oder nur wenig lösliche Verbindung und entwickelt beim Erwärmen Brom. Verfasser ist der Ansicht, dafs das Tricarboniumdisulfid sich von einem der beiden Allylene ableite, wonach für jenes zwei und für das Bromid drei Constitutionsformeln in Betracht kämen. *O. H.*

A. Campbell Stark. Notiz über die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs[1]. — A. Chevenier hat empfohlen, den Schwefelkohlenstoff zur Reinigung mit Brom zu schütteln und dann das Brom durch Kupfer zu entfernen. Verfasser hat diese Methode mit der älteren, nach der Schwefelkohlenstoff durch Quecksilber gereinigt wird, verglichen und gefunden, dafs diese ältere Methode,

[1] Pharm. J. 52, 758.

trotzdem sie mehr Zeit erfordert, den Vorzug verdient, da bei ihrer Anwendung ein reineres Präparat erhalten wird. *Mt.*

G. Carrara. Ueber einige isomere Thetine. I. Methyläthylthetin [1]). — Zur Erklärung einiger in der Abhandlung zusammengestellter Thatsachen wäre die Annahme einer Verschiedenartigkeit der Valenzen des Schwefels sehr geeignet; doch ist sie bis jetzt durch die Erfahrung nicht hinlänglich gestützt [2]). Der sicherste Weg zur Lösung dieser Frage scheint die Darstellung von Verbindungen zu sein, worin der Schwefel mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist, und die Untersuchung, ob verschiedene Bildungsweisen zu isomeren Verbindungen führen. Zu diesem Zweck hat Verfasser einige neue Thetine [3]) dargestellt. Bei der Reaction gleicher Moleküle Methyläthylsulfid und Bromessigsäure in der Kälte entsteht *Methyläthylthetinbromid*, $(CH_3)(C_2H_5):SBr.CH_2-CO_2H$. Dieses bildet zerfliefsliche, rhomboëderähnliche Krystalle, welche unter Zersetzung bei 84° schmelzen, sich leicht in Alkohol, dagegen nicht in Aether und Benzol lösen. In wässeriger Lösung tritt Hydrolyse und Dissociation in Thetinhydrat, H und Br ein, weshalb die Gefrierpunktserniedrigung fast das Dreifache der normalen beträgt. Durch Behandlung mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde das Bromid in Thetinchlorid übergeführt und dieses mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Platinchlorid gefällt. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_5H_{11}O_2SCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus alkoholisch-wässeriger Lösung in gelblichrothen, rhombischen Pyramiden mit basischer Endfläche; nach Billows' Messung ist $a:b:c = 0{,}9462:1:1{,}0133$. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Wenn man das Bromid in wässeriger Lösung mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat unter Druckerniedrigung eindampft, so erhält man das *Methyläthylthetinanhydrid*, $(CH_3)(C_2H_5)S{<}{}^{O}_{CH_2}{>}CO$, als weifse, zerfliefsliche, neutral reagirende Krystallmasse. Dafs das Anhydrid das einfache, durch die Formel ausgedrückte Molekulargewicht besitzt, wurde zunächst in wässeriger Lösung nach der kryoskopischen Methode ermittelt. Da aber das Wasser die Spaltung eines doppelmolekularen Anhydrides in zwei Moleküle Hydrat bewirkt haben könnte, so wurde die Molekulargewichtsbestimmung in essigsaurer Lösung, sowie nach der Siedemethode in alkoholischer Lösung wiederholt und stets das gleiche Resultat erhalten.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 180—186. — [2]) Vgl. JB. f. 1876, S. 323; f. 1887, S. 1272; f. 1889, S. 1331. — [3]) JB. f. 1878, S. 681.

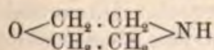
G. Carrara. Ueber einige isomere Thetine. II. Dimethyl-α- und -β-propionylthetin[1]). — Wenn man gleiche Moleküle Methylsulfid und α-Brompropionsäure zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen läfst, so scheidet sich eine dicke, syrupförmige Masse aus, welche man von der überstehenden Flüssigkeit trennt und mit wasserfreiem Aether übergiefst. Wenn sie nach einigen Tagen krystallisirt ist, wäscht man sie mit Aether, löst sie in möglichst wenig kaltem absolutem Alkohol und fällt mit Aether aus. Das so erhaltene *Dimethyl-α-propionylthetinbromid*, $(CH_3)_2SBr.CH<^{CH_3}_{CO_2H}$, schmilzt wie das isomere Methyläthylthetinbromid unter Zersetzung bei 84 bis 85°. Es krystallisirt in sehr zerfliefslichen, rechteckigen Tafeln mit parallelen Abstumpfungen. In wässeriger Lösung wird es dissociirt. Bei der Ueberführung in das Chlorid mit feuchtem Chlorsilber, wobei Erwärmung nothwendig ist, zersetzt es sich theilweise in Kohlensäure und Dimethyläthylsulfinchlorid, $(CH_3)_2S(Cl)CH(CH_3)\text{–}CO_2H = (CH_3)_2SCl(C_2H_5) + CO_2$. Wenn man die Lösung fractionirt mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich das Sulfindoppelsalz zuerst aus; manchmal beobachtet man auch die charakteristischen Cuboctaeder des Trimethylsulfinchloroplatinates. Das *Dimethyl-α-propionylthetinplatinchlorid*, $(C_5H_{11}O_2SCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, verliert sein Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure nur langsam; es erweicht schon unter 70° und schmilzt bei 105 bis 106°. In Wasser ist es sehr leicht löslich und wird am besten aus wässerigem Alkohol krystallisirt. Bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser lieferte das Bromid das *Dimethyl-α-propionylthetinanhydrid*, $(CH_3)_2:S<^{O\text{——}CO}_{CH(CH_3)}>$, als äufserst zerfliefsliche, neutrale, weifse Masse. — Die Vereinigung gleicher Moleküle Methylsulfid und β-Brompropionsäure tritt erst bei eintägigem Erwärmen am Rückflufskühler ein. Die beim Erkalten entstandene krystallinische Masse wird in Alkohol gelöst und mit Aether niedergeschlagen. Das *Dimethyl-β-propionylthetinbromid*, $(CH_3)_2SBr\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO_2H$, krystallisirt in weifsen Nädelchen; es schmilzt unter Zersetzung bei 115° und ist weit weniger zerfliefslich, sowie weniger löslich in Alkohol, als seine beiden Isomeren. Das entsprechende *Chlorplatinat*, $(C_5H_{11}O_2SCl)_2PtCl_4$, krystallisirt leichter als die α-Verbindung in wasserfreien Nadeln und schmilzt

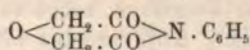
[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 223—228.

bei 184°. Bei der Behandlung des Dimethyl-β-propionylthetinbromids mit feuchtem Silberoxyd konnte kein festes Thetinanhydrid gewonnen werden. Die erhaltene neutrale ölige Flüssigkeit verharzte im Exsiccator und nahm sauren Geruch und saure Reaction an. Mit der Verlängerung der Seitenkette scheint die Beständigkeit der Thetine abzunehmen. *O. H.*

G. Carrara [1]). Ueber einige isomere Thetine ist für diesen Jahresbericht schon nach einer anderen Quelle [2]) gearbeitet worden. Die oben citirte Abhandlung enthält jedoch noch die Beschreibung der Krystallform des *Chloroplatinates des Dimethyl-β-propionylthetins* nach Messungen von Panebianco. System triklin. $a : b : c = 1{,}087 : 1 : 1{,}071$; $\alpha = 77^0\ 35'$, $\beta = 121^0\ 42'$, $\gamma = 101^0\ 31'$. Beobachtete Formen (100) (010) (001) ($\bar{1}$11) ($\overline{30}$15) ($\bar{3}$ $\overline{50}$ 9). Winkel 100 : 010 = 78° 29', 100 : 001 = 58° 18', 001 : 010 = 102° 25', $\bar{1}$11 : 010 = 59° 17', $\bar{1}$11 : 001 = 73° 47'. Die orangerothen Krystalle von 5 mm Länge und 1 bis 2 mm Dicke haben glänzende Flächen; ($\overline{30}$ 15) und ($\bar{3}$ $\overline{50}$ 9) sind etwas gekrümmt. Zwillinge mit kreuzförmiger Durchwachsung. *S.*

R. Anschütz und Fernand Biernaux. Beiträge zur Kenntnifs der Diglycolsäure und der Thiodiglycolsäure [3]). — Wirkt 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf in Chloroform suspendirte Diglycolsäure ein, so entsteht das Anhydrid der Säure. Wendet man 2 Mol. an, so erhält man *Diglycolsäuredichlorid*, $O(CH_2.COCl)_2$, eine ölige Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 116° siedet. Das Chlorid reagirt leicht mit Alkoholen, Anilin u. s. w. *Diglycolsäuredimethylester*, $O(CH_2.CO_2CH_3)_2$, krystallisirt in Tafeln, die bei 36° schmelzen. *Diglycolsäurediäthylester*, durch Einleiten trockener Salzsäure auf eine alkoholische Diglycolsäurelösung dargestellt, siedet unter 12 mm Druck bei 130°. *Diglycolsäureanilid*, $O(CH_2.CO.NHC_6H_5)_2$, aus dem Chlorid und Anilin bereitet, bildet bei 152° schmelzende Nadeln. Die früher beschriebene Diglycolanilsäure [4]) geht, wie Succinanilsäure, durch Kochen mit Acetylchlorid in *Diglycolanil*, $O(CH_2.CO)_2N.C_6H_5$, über, welches aus Chloroform in kleinen Prismen vom Schmelzp. 111° anschiefst. Das Anil steht in naher Beziehung zu Morpholin:





[1]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 493—509. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **2**, 180—186 und 223—228. — [3]) Ann. Chem. **273**, 64—73. — [4]) Daselbst **259**, 187.

und könnte als Diketo-n-phenylmorpholin bezeichnet werden. Wird Thiodiglycolsäure mit Acetylchlorid gekocht, so bildet sich *Thiodiglycolsäureanhydrid*, $S(CH_2.CO)_2O$, das aus Chloroform in Nadeln krystallisirt und bei 102° schmilzt. Es wird wieder leicht in die Säure zurück verwandelt. Phosphorpentachlorid führt die Säure in *Thiodiglycolsäurechlorid*, $S(CH_2.COCl)_2$, über, aus dem der *Methylester*, $S(CH_2.CO_2CH_3)_2$, durch Einwirkung von Methylalkohol entsteht. Er ist flüssig und siedet bei 135° unter 11 mm Druck. Das Anhydrid und Anilin in Chloroformlösung setzen sich zu *Thiodiglycolanilsäure*, $S<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO.NHC_6H_5\end{matrix}$, um. Sie wird aus kochendem Wasser in wohlausgebildeten, bei 103° schmelzenden Krystallen erhalten. Die entsprechende *Tolilsäure* schmilzt bei 95°. Das *Thiodiglycolsäuredianilid*, $S(CH_2.CONHC_6H_5)_2$ krystallisirt aus Alkohol-Aether in zu Büscheln vereinigten, bei 168° schmelzenden Nadeln. — Die Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure verhalten sich also bei der Bildung der genannten Derivate ganz ähnlich, wie gewöhnliche Bernsteinsäure oder wie Glutarsäure. *Ht.*

J. M. Lovén. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure [1]). — Verfasser hat die *Trithiodilactylsäure*, $C_6H_{10}S_3O_4$, welche er früher [2]) als Zwischenproduct bei der Darstellung von Thiomilchsäure aus Brenztraubensäure und Schwefelwasserstoff erhielt, jetzt näher untersucht. Zur Darstellung derselben leitet man in 50 proc. wässerige Brenztraubensäurelösung unter Luftabschlufs und unter Erwärmen auf 60 bis 70° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Nun wird durch rauchende Salzsäure ein schwach gelbliches, dickes Oel niedergeschlagen, das in einigen Tagen gröfstentheils zu einem Krystallkuchen erstarrt. Diesen trocknet man auf einem unglasirten Teller und krystallisirt ihn aus warmem Chloroform um. Die Säure besteht nun aus fettig anzufühlenden, glänzenden Blättchen, welche bei 95° schmelzen, sich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure sehr wenig, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem Wasser leicht lösen. Obwohl die Verbindung eine ausgeprägte Säure ist, konnten wegen der leichten Abspaltung von Schwefel gut definirte Salze derselben nicht erhalten werden. Bleiacetat erzeugt einen weifsen, Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag; beide werden durch Bildung von Sulfid bald schwarz. Die Constitution

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 173—182. — [2]) JB. f. 1883, S. 1049; J. pr. Chem. [2] 29, 375.

der Trithiodilactylsäure ist durch die Formel $S[-S-CH(CH_3)-CO_2H]_2$ auszudrücken, weil sie 1. leicht in Schwefel und Dithiodilactylsäure, $S_2[CH(CH_3)-CO_2H]_2$, zerfällt, 2. durch nascenten Wasserstoff glatt in Thiomilchsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird, 3. keinen Mercaptancharakter besitzt, und 4. durch Bromwasser zu Schwefelsäure und α-Sulfopropionsäure oxydirt wird. Das *sulfopropionsaure Baryum* krystallisirt in glänzenden, anscheinend rechtwinkeligen Schüppchen von der Zusammensetzung $C_3H_4SO_5Ba + 1^1/_2 H_2O$ [1]). 100 Theile Wasser von 20° lösen 6,78 Thle. wasserfreies Salz. *O. H.*

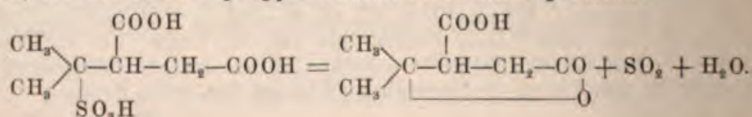
Schlagdenhauffen und Bloch. Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff [2]). — Destillirt man auf dem Wasserbade Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Königswasser, so geht neben unverändertem Schwefelkohlenstoff das durch Salpetrigsäureanhydrid braun gefärbte Reactionsproduct über. Dasselbe ist *Trichlormethylsulfosäurechlorid* [3]), $CCl_3.SO_2Cl$, und bildet weifse, campherähnliche Krystalle, welche bei 135° schmelzen und sublimiren. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. *O. H.*

W. Koenigs und Julius Hoerlin. Ueber die Sulfocamphylsäure I und II [4]). — I. Die von Walter [5]) durch Erhitzen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure und später von Kachler [6]) und Perkin [7]) dargestellte Säure wurde durch eine Modification des Verfahrens in einer der der angewandten Camphersäure gleichen Menge gewonnen und einige Salze untersucht. Das schön krystallisirende saure Bleisalz, welches Kachler zufällig erhielt, entsteht durch Vermengen von Lösungen des neutralen Salzes mit der entsprechenden Menge Säure in Wasser. Damsky [8]) erhielt durch Destillation des Ammoniaksalzes der Säure mit Chlorammonium einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, während beim Erhitzen der Säure auf 210 bis 220° oder besser durch überhitzten Wasserdampf bei 170 bis 190° unter Verkohlung und Schwefeldioxydentwickelung eine in prächtigen Krystallen sublimirende, schwefelfreie Säure entsteht (Schmelzp. 135°), die der Lauronolsäure isomer ist und von den Verfassern

---

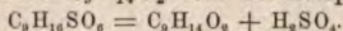
[1]) Ein nach Kurbatow, JB. f. 1873, S. 654, dargestelltes Baryumsalz enthielt ebenfalls $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, nicht 2 Mol. — [2]) Chem. Centr. **64**, II, 794, Auszug; J. Pharm. Chim. [5] **28**, 24—242. — [3]) Berzelius und Marcet; Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **54**, 148; O. Loew, JB. f. 1869, S. 339. — [4]) Ber. **26**, 811—817, 2044—2053. — [5]) Berzelius, Jahresber. **2**, 262. — [6]) JB. **26**, 611. — [7]) Proceedings of Chem. Soc. 1892, S. 55, 68. — [8]) JB. **40**, 1908.

Isolauronolsäure genannt wird. Aetherificirt man dieselbe mit Salzsäure und Methylalkohol, so bildet sich ein chlorhaltiger Ester, der sich zur ursprünglichen Säure verseift. Dies würde nach Bredt's Beobachtung der Aufspaltung von Lactonen durch Alkohol und Halogenwasserstoff mit der durch die Zusammensetzung des Kalium- und Kalksalzes unterstützten Auffassung als Lacton übereinstimmen, während die leichte Löslichkeit in kaltem Bicarbonat dagegen spricht. Die von Kachler, Damsky und Perkin mit widersprechenden Resultaten studirte Einwirkung von Alkali auf Sulfocamphylsäure wurde neuerdings untersucht und dabei eine wahrscheinlich mit der von den letzteren Forschern gefundenen, identischen Säure, $C_9H_{12}O_2$ (Schmelzp. 103 bis 104°), erhalten. Behandlung mit Brom und Wasser im Rohr bei 100° gab eine schwefelfreie, bromirte Säure (Schmelzp. 181 bis 182°), deren weiteres Studium ebenso, wie das der Oxydation mit Permanganat, noch aussteht. Beim Oxydiren mit Salpetersäure gab die Sulfocamphylsäure eine schon von Kachler beschriebene Sulfosäure, deren Analysen nicht mit Kachler's Formel $C_7H_{12}SO_7$ übereinstimmten, sondern eher auf $C_6H_{10}SO_7$ deuteten. Doch wird letztere Formel noch nicht als sichergestellt betrachtet, sowie auch die einer in kleinen Mengen als Nebenproduct entstehenden schwefelfreien Säure. Nachgewiesen erscheint aus dem Gesammtverhalten, dafs die Sulfocamphylsäure eine wirkliche Sulfosäure ist. Zur Darstellung nicht sehr wasserempfindlicher Anhydride empfehlen die Verfasser anhangsweise ein auf der Franchimont'schen Acetylirungsmethode beruhendes Verfahren, nach welchem die Säure mit einer Lösung von einem Körnchen Chlorzink in der äquimolekularen Menge Essigsäure zehn Minuten gekocht wird. Nach Erkalten wird die Krystallmasse abwechselnd mit Wasser und kalter Sodalösung gewaschen. II. Kachler hat, wie im Vorigen erwähnt, bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure mit Salpetersäure neben Oxalsäure eine Säure $C_7H_{12}SO_7$ erhalten, für welche er die Constitution einer dreibasischen Pimelinsäure annimmt. Wiederholungen der Versuche bestätigen die Formel, sowie deren Interpretation. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vacuum auf 160 bis 170° spaltet sich die Säure $C_7H_{12}SO_7$ in Wasser, Schwefeldioxyd und Terebinsäure, wodurch man berechtigt ist, sie als Sulfoisopropylbernsteinsäure anzusprechen:



Neben der besprochenen Sulfosäure fand sich auch noch, neben etwas Oxalsäure und Schwefelsäure, Dimethylmalonsäure vor und zwar etwa 5 Proc. vom Gewicht der Sulfocamphylsäure gegen 40 Proc. Sulfoisopropylbernsteinsäure. Diese letztere krystallisirt in grofsen, tafelförmigen Krystallen mit 3 Mol. Krystallwasser, wovon zwei bei 100° entweichen; das letzte wird erst bei höherer Temperatur unter tiefgehender Zersetzung abgegeben. Die erhaltene Dimethylmalonsäure wurde sorgfältigst identificirt. Da es unwahrscheinlich ist, dafs die Camphersäure vier Methylgruppen enthält, so müssen die Methyle der Dimethylmalonsäure von der Isopropylgruppe des Camphers herrühren und das mittlere Kohlenstoffatom des Propyls müfste mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein. Es müfste nach dem Auftreten von Dimethylmalonsäure im Campher die Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}$ enthalten sein. Da ihre Menge jedoch nur sehr gering ist, sollen die Oxydationsproducte anderer Campherderivate nach dieser Richtung studirt werden. X.

W. H. Perkin jun. Sulphocamphylic Acid [1]). — Bei der Bildung dieser Säure durch Erhitzen von Camphersäure mit Schwefelsäure entweicht Kohlenoxyd, $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + H_2O + CO$. Diese Formel der Sulfocamphylsäure ist durch die Analyse der freien Säure und einiger Salze bewiesen. Werden geringe Mengen der Säure schnell erhitzt, so findet Zersetzung statt; etwas farbloses Oel, das bald erstarrt, geht über, und verkohlte Substanz bleibt zurück. Die übergehende Substanz ist eine einbasische Säure $C_9H_{14}O_2$ vom Schmelzp. 145 bis 155°:

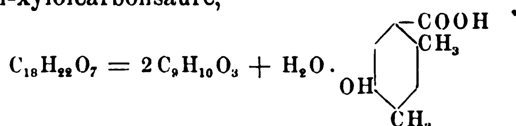


$$C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{14}O_2 + H_2SO_4.$$

Diese Säure ist mit Wasserdampf flüchtig und siedet unter geringer Zersetzung. Sie löst sich unzersetzt in kalter verdünnter Schwefelsäure; auf 90° erhitzt, entsteht wahrscheinlich wieder die Sulfocamphylsäure. Eine neutrale Lösung des Natriumsalzes der Sulfocamphylsäure wird durch Permanganat bei 0° oxydirt unter Bildung verschiedener Producte. Aus diesen hat Verfasser eine schön krystallisirende Verbindung isolirt von der Formel $C_{18}H_{22}O_7$. Dieser Körper ist eine zweibasische Säure. Bei 140° verliert dieselbe 1 Mol. Wasser und geht in $C_{18}H_{20}O_6$ über. Der aus der Säure $C_{18}H_{22}O_7$ hergestellte Dimethyläther hat merkwürdiger Weise nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_7$, sondern $C_{20}H_{24}O_6$. $C_{18}H_{22}O_7$ giebt ein Dihydroxim der

[1]) Chem. News 67, 236—237.

Formel $C_{18}H_{22}N_2O_6$, das bei 250° noch nicht schmilzt, und durch einen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid in ein bei 195° schmelzendes Monacetat verwandelt wird. Durch Phenylhydrazin entsteht aus der Säure ein Dihydrazon, $C_{30}H_{34}N_4O_5$, das sich bei 232° zersetzt. Durch Natriumamalgam wird die Säure $C_{18}H_{22}O_7$ schnell reducirt zu der zweibasischen Säure $C_{18}H_{24}O_6$, die bei 300° noch nicht schmilzt. Die Verbindung $C_{18}H_{22}O_7$ löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, erwärmt man die Lösung auf 90 bis 95°, so tritt Zersetzung ein, und es entsteht die Hydroxyl-m-xylolcarbonsäure,



Von dieser Säure sind folgende Derivate hergestellt:

1. Silbersalz			
2. Dimethyläther, Oel . . .	$C_9H_8O_2(OCH_3)CH_3$		
3. Monomethyläther . . .	$C_9H_8O_2(OH)CH_3$	Schmelzp.	149°
4. Isomethyläther	$C_9H_8O_2(OCH_3)H$	„	171°
5. Diäthyläther	$C_9H_8O_2(OC_2H_5)C_2H_5$	„	51°
6. Aethyläther	$C_9H_8O_2(OH)C_2H_5$	„	135°
7. Isoäthyläther	$C_9H_8O_2(OC_2H_5)H$	„	174°

Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht eine in gelben Nadeln krystallisirende Dinitrosäure, $C_9H_8(NO_2)_2O_3$, die bei 203 bis 205° schmilzt und sich wie eine zweibasische Säure verhält. Das Dibromid bildet farblose Säulen, die bei 205° schmelzen. Der Isomethyläther wird durch Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt zu der Säure $C_7H_5(OCH_3)(COOH)_2$, farblose Nadeln, Schmelzp. 250°. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird dieselbe in das entsprechende Phenol verwandelt, das identisch ist mit der Hydroxymethylterephtalsäure von Jacobson (OH : COOH : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 4 : 5). Hieraus ergiebt sich die der Säure zugeschriebene Constitution. Die Beziehungen der Säuren $C_{18}H_{22}O_7$ und $C_9H_{10}O_3$ zu einander, sowie die Constitution der Sulfocamphylsäure hofft Verfasser bald besprechen zu können. *Bru.*

Messel. Gewerkschaft auf Grube Messel bei Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Sulfonsäuren und Sulfonen aus Harzölen [1]). D. R.-P. Nr. 65850 vom 19. Juli 1891. — *Harzöle* werden mit rauchender Schwefelsäure bei 15° C. oder mit concen-

[1]) Ber. 26. Ref. 165.

trirter Schwefelsäure bei 100° C. behandelt. Durch Waschen mit Wasser und Zusatz von Kochsalzlösung werden die Sulfonsäuren und die Sulfone abgeschieden. Behandelt man das Gemisch mit Aether oder ähnlichen Extractionsmitteln, so gehen die Sulfone in Lösung, während die Rückstände auf Zusatz von Salzsäure eine Fällung von Sulfonsäure geben. *Ld.*

Aldehyde.

Wyndham R. Dunstan and T. S. Dymond. The Isomerism of the Paraffinic Aldoximes[1]). — Die Versuche, die in letzter Zeit über die Isomerie der Aldoxime gemacht wurden, waren so erfolglos, daſs man schloſs, die Aldoxime existiren nur in einer Form. Verfasser brachte nun Acetaldoxim zum Krystallisiren. Erhitzt man diese Krystalle einige Zeit über ihren Schmelzpunkt (46,5°), so gehen sie allmählich in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Modification über, welche beim Abkühlen wieder in die krystalline Form zurückkehrt. Die physikalischen Unterschiede zwischen beiden Isomeren sind gering. Das flüssige Acetaldoxim liefert ein Acetylderivat, welches scheinbar identisch ist mit dem aus dem krystallisirten Product erhaltenen. In einigen Fällen liefert die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf beide Modificationen eine geringe Menge von Hydroxyacetylaldoxim, $[CH_3C(OH)NOCO(CH_3)]$, Schmelzp. 87,5°. Salzsäure liefert bei beiden ein Hydrochlorid, $(CH_3CH:N.OH, HCl)$. Phosphorpentachlorid liefert mit der krystallisirten Modification ein Product, das durch Wasserabspaltung sowohl in Ammoniak und Essigsäure, als in Methylamin und Ameisensäure zersetzt wird. Bei höherer Temperatur wirkt PCl_5 auf die flüssige Modification in gleicher Weise. Phosphortrichlorid liefert mit beiden Isomeren nur Ammoniak und Essigsäure. Kühlt man Propionaldoxim, $C_2H_5.CH:NOH$, das bisher nur in flüssiger Form bekannt war, auf — 12° ab, so erhält man Krystalle, die bei 22° schmelzen. Läſst man Phosphorpentachlorid auf die krystallisirte Modification einwirken und gieſst das Reactionsgemisch in Wasser, so entstehen Ammoniak und Propionsäure, Aethylamin und Ameisensäure. Mit Phosphortrichlorid entstehen nur Ammoniak und Propionsäure. Isobutylaldoxim ist eine bei 139,5° siedende Flüssigkeit, welche selbst bei einer Abkühlung auf — 80° nicht krystallisirt.

---

[1]) Chem. News 67, 190.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid werden 60 Proc. des Aldoxims in Ammoniak und Isobuttersäure umgewandelt, 40 Proc. in Isopropylamin und Ameisensäure. *L. H.*

G. Pulvermacher. Zur Kenntnifs des Formaldehyds [1]). — Während Formaldehyd und Phtalamid bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander reagiren, entsteht beim Erhitzen im Rohr auf 100° bis zur völligen Lösung ein Product, das aus Benzol in Prismen krystallisirt und den Schmelzp. 144° besitzt. Der Körper ist eine Säure und bildet ein beständiges Silbersalz, von welchem die Constitution der Säure als *Methylenphtalaminsäure*, $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CONCH_2}{COOH}}$, abgeleitet werden konnte. Es ist also partielle Verseifung eingetreten. Die Säure löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, in kaltem Wasser nicht. Sie ist wenig beständig und geht bei kurzem Kochen mit Wasser unter Formaldehydentwickelung in Phtalamid über. — Formaldehyd und Oxamid reagiren unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht auf einander. Erst bei 130° tritt Reaction ein, dann aber gleich völlige Verseifung des Amids zum Ammonsalz. *Ldt.*

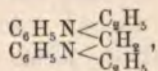
J. Stahl. Formalin [2]). — An Stelle der bisher verwendeten Desinfectionsmittel (Carbolsäure, Chlor, Brom, schweflige Säure, Sublimat), die als Desinfectionsmittel nur eine eingeschränkte Anwendung finden können, ist von der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering das Formalin, eine 40 proc. wässerige Lösung von Formaldehyd, in den Handel gebracht worden. Verfasser hat die antibacterielle Wirksamkeit des Formalins geprüft und kommt hierbei zu folgendem Ergebnifs. Das Formalin besitzt eine aufserordentlich grofse vernichtende, dem Sublimat ähnliche Wirkung den Mikroben gegenüber, ist relativ ungiftig, verhält sich nur aggressiv gegen die Infectionsstoffe und läfst die damit in Berührung kommenden Gegenstände organischer oder anorganischer Natur völlig intact. Das Formalin ist billig, es kann vergast werden und ermöglicht so selbst ein tiefes Eindringen in die verborgensten Ritzen. Die Desinfection kann vermittelst Sprayapparates erfolgen. Glatte Wände desinficirt man auf diese Weise mit $^1/_2$ proc. Formalinlösung, Möbel, Kleidungsstücke mit 1- bis 2 proc. Lösung. Andererseits kann die Desinfection durch Vergasung geschehen. Man bringt das Formalin in verschlossenen Räumen zur Vergasung. Diese Art der Des-

[1]) Ber. 26, 955—958. — [2]) Pharm. Zeitg. 38, 173—176.

infection dürfte sich besonders für feinere Gegenstände, z. B. Pelzwerk u. s. w., empfehlen. *Tr.*

G. Pulvermacher. Zur Kenntnifs des Formaldehyds [1]). — Durch Einwirkung von concentrirter Formaldehydlösung auf eine gleiche Lösung Hydrazinhydrat resp. -sulfat und die berechnete Menge Alkali erhält man bei guter Kühlung eine breiige, weifse Masse, welche gereinigt und getrocknet gegen 100° gelb wird, um schliefslich bei weiterem Erhitzen zu verpuffen. Nach der Analyse liegt *Dimethylenhydrazin*, $C_2H_4N_2$, vor, nach Curtius als Formalazin zu bezeichnen. Der Körper scheint aber nicht die einfache Molekulargröfse zu haben, wie aus seiner Unlöslichkeit und Beständigkeit gegen Alkalien hervorgeht. Von Mineralsäuren wird er in der Wärme zersetzt, in der Kälte fällt Alkohol aus der salzsauren Lösung einen weifsen Niederschlag, der ein Chlorhydrat, resp. ein Gemenge verschiedener zu sein scheint, deren wässerige Lösung Silbernitrat und Fehling's Lösung reducirt. Das Platinchloriddoppelsalz erhält man als gelben, amorphen Niederschlag, der der Zusammensetzung $(C_2H_4N_2)_6$ $2\,HCl\,PtCl_4$ entspricht. Durch Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure gelangt man zum Methylamin. Formalazin nimmt in Eisessig Brom auf und bildet ein orangegelbes Bromderivat, das aber sehr unbeständig ist und durch Reduction ebenfalls zum Methylamin führt. Das gesuchte Dimethylhydrazin konnte also nicht erhalten werden. *Ldt.*

A. Trillat. Sur la fixation de groupement $= CH_2$ dans certains dérivés amidés [2]). — Formaldehyd wurde in wässeriger Lösung auf die Lösungen primärer und secundärer Stickstoffbasen einwirken gelassen; das Resultat waren Körper vom Typus $RN{=}CH_2$ und $\begin{matrix}RN\\RN\end{matrix}{>}CH_2$. Dieselben lassen, mit Alkali oder Säuren erwärmt, Formaldehyd entweichen. Beim Vermischen einer Lösung von Paraleukanilin mit Formaldehyd entsteht in der Kälte ein weifser, in Säuren löslicher Körper, dessen Analyse schlecht auf den Eintritt zweier Methylengruppen stimmt; operirt man in saurer Lösung, so entsteht ein in Säuren unlöslicher Körper von derselben Zusammensetzung. Um das aufzuklären, stellt der Verfasser das Condensationsproduct mit Monoäthylanilin dar und erhält



$$\begin{matrix}C_6H_5N{<}^{C_2H_5}_{CH_2}\\C_6H_5N{<}_{C_2H_5}\end{matrix},$$

---

[1]) Ber. 26, 2360—2363. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 562—565.

woraus er schliefst, dafs durch Vereinigung mehrerer Moleküle durch die Methylengruppen Combinationen eintreten. *v. Lb.*

Röser[1]) berichtete über die Bildung von *Aldehyd* bei der *Alkoholgährung*. Er fand in den von ihm untersuchten Weinen stets nachweisbare Mengen von 0,001 bis 0,16, in den von ihm untersuchten Mosten Mengen von 0,01 bis 0,17 Aldehyd im Liter. Im letzteren Falle liefsen sich bedeutende Abweichungen im Aldehydgehalte, sowohl bei absolut identischen Mosten, als auch bei gleichen Mosten, welche aber mit verschiedenen Hefen vergohren waren, nachweisen. Die Bildung des Aldehyds kann hier entweder durch directe Oxydation von Alkohol durch den Luftsauerstoff, oder auch durch Umlagerung des Zuckermoleküls, oder durch die Einwirkung der Hefe auf nicht zuckerartige, organische, in den Mosten befindliche Körper verursacht sein. In Weinen und Branntweinen tritt Aldehyd im Allgemeinen nur in kleinen Quantitäten auf. Wahrscheinlich vollzieht sich hier die Oxydation des Alkohols während der ersten Gährung, ferner bei der Verdampfung während des Abziehens und in nachfolgenden Umwandlungen, wobei der Alkohol mit Säuren Ester und mit dem Aldehyd Acetal bildet, welches in den flüchtigen Producten des Weines nachgewiesen wurde. *Wt.*

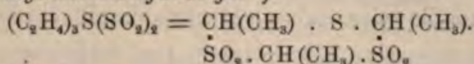
C. Friedel. Sur la métaldehyde[2]). — Wie Tröger[3]) bereits gefunden, verwandelt sich Metaldehyd unter Umständen in Paraldehyd. Wie Friedel zeigt, geschieht das bei längerem Erhitzen im Rohr auf etwa 60°. Da für beide Modificationen die gleiche Molekulargröfse $(C_2H_4O)_3$ die wahrscheinliche ist, so wird hier jedenfalls Stereoisomerie nach *cis* und *trans* vorliegen. Der Metaldehyd krystallisirt im klinorhombischen System, dürfte daher der *Trans*formation entsprechen; die Krystallform des Paraldehyds konnte Friedel nicht feststellen. *Ldt.*

E. Baumann. Ueber die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde[4]). — Wie der Trithioformaldehyd[5]), so liefert auch der Trithioacetaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure zwei Sulfone, nämlich das *Triäthylidentrisulfon*[6]):

$$(C_2H_4SO_2)_3 = \begin{array}{l} CH_3 . \overset{}{CH} . SO_2 . CH . CH_3 \\ \qquad\; SO_2 . CH(CH_3) . SO_2 \end{array}$$

[1]) Chem. Centr. 64, I, 837. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 384—386. — [3]) Ber. 25, 3316. — [4]) Ber. 26, 2074—2079. — [5]) JB. f. 1890, S. 1285; Camps, Ber. 25, 233, 248. — [6]) JB. f. 1889, S. 1465, 1467.

und das *Triäthylidendisulfonsulfid*[1]):



Der Versuch wurde mit reinem α-Trithioacetaldehyd (Schmelzp. 102°) einerseits, mit reinem β-Trithioaldehyd (Schmelzp. 125°) andererseits ausgeführt und ergab das Resultat, dafs beide isomere Aldehyde ein und dasselbe Disulfonsulfid und das nämliche Trisulfon liefern. Die Isomerie geht erst bei der Oxydation verloren und nicht etwa schon bei der Berührung mit dem sauren Oxydationsmittel; denn die unoxydirt gebliebenen Reste der Thioaldehyde gehören noch der ursprünglichen Modification an. Das *Disulfonsulfid* krystallisirt in durchsichtigen, geruchlosen Prismen und Nadeln vom Schmelzp. 283 bis 284°. Es löst sich in 100,5 Thln. Wasser von 100° und in 865 Thln. Wasser von 20°. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem leichter, noch reichlicher in siedender Essigsäure löslich. In Chloroform, Benzol und Aether ist es fast unlöslich. Es enthält *ein* saures Wasserstoffatom und löst sich in heifsen Alkalilaugen ziemlich leicht auf, krystallisirt aber beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus und bildet mit den Metallen keine krystallisirenden Salze. Auch in heifsen, concentrirten Säuren löst es sich auf und wird beim Verdünnen der Lösung unverändert wieder gefällt. Rauchende Salpetersäure wirkt nur in der Wärme langsam oxydirend darauf ein. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure wird das Disulfonsulfid allmählich zu Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, oxydirt. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber den Amidoacetaldehyd (Aethanalamin) I. und II.[2]). — Den salzsauren Amidoacetaldehyd darzustellen, gelingt verhältnifsmäfsig leicht, wenn man auf das Acetalamin, nicht wie bisher versucht wurde, verdünnte Salzsäure in der Wärme, sondern concentrirte (spec. Gew. 1,19) in der Kälte einwirken läfst. Man läfst das Gemisch mehrere Stunden stehen, bis es das Maximum der Reductionsfähigkeit von Fehling's Lösung erreicht hat. Die farblose Lösung wird dann bei 40° verdampft und das Chlorhydrat als farbloser, zäher Syrup erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich und nicht zu krystallisiren. Das Bromhydrat hat ähnliche Eigenschaften. Für die Analyse wurde das Chlorplatinat benutzt, das aus alkoholischer Lösung in kleinen, gelben Nadeln von der Zusammensetzung $(NH_2CH_2COH)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$

[1]) Vgl. auch JB. f. 1884, S. 1028. — [2]) Ber. 26, 92—98, 464—471.

krystallisirt. Das Salz verliert den Alkohol unter Zersetzung bei 80 bis 90°. Zum Beweise, dafs nicht etwa das Platinat des nur halb verseiften Amidoacetals, seines Alkoholats $NH_2 . CH_2 . CH{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ vorliege, wurde einerseits das Platinsalz aus Methylalkohol (mit 2 Mol. Krystallmethylalkohol) dargestellt, dessen Analyse auf die entsprechende Zusammensetzung stimmte, andererseits durch völlige Zersetzung des Chlorhydrats durch Kochen mit Wasser Alkohol nachzuweisen gesucht, aber nicht gefunden. Hierbei entstehen nur Salmiak und huminartige Substanzen. Die freie Base zu erhalten, gelang nicht. Die alkalische Lösung ist stark reducirend. Digerirt man eine schwach saure Lösung mit überschüssigem Brom zwei Tage lang bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, vertreibt das Brom durch eingeleitete Kohlensäure, behandelt die farblose Flüssigkeit mit Bleicarbonat, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und schliefslich mit Silberoxyd, kocht dann mit Kupferoxyd auf, so erhält man aus der blauen Lösung durch Zusatz von Alkohol das Kupfersalz der Amidoessigsäure. Mit überschüssigem Phenylhydrazin und Natriumacetat bei 50° digerirt, geht der Amidoacetaldehyd in das *Glyoxalphenylosazon* über, dunkelgelbe, monokline Blättchen vom Schmelzp. 177°. Amidoacetal liefert kein Osazon. — Von Derivaten hat Verfasser den Hippuraldehyd und einige andere dargestellt. Zuerst wurde das *Benzoylacetalamin*, aus Acetalamin und Benzoylchlorid in Natronlauge unter Eiskühlung dargestellt. Man giebt Benzoylchlorid bis zum bleibenden Geruch zu, stumpft mit einigen Tropfen Acetalamin ab, äthert aus und destillirt im Vacuum. Der Körper wird dann in Krystallen vom Schmelzp. 38° erhalten; er siedet unter 15 mm Druck bei 205 bis 206°. Von kaltem Wasser wird er nur wenig aufgenommen, noch weniger in solchem von 50 bis 60°. Eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher bei 50 bis 60°, um bei höherer Temperatur wieder klar zu werden und umgekehrt. Die Base reducirt Fehling's Lösung nicht. Durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht daraus der *Hippuraldehyd*, $C_6H_5 . CONHCH_2COH$. Das Chlorhydrat wird hierbei krystallisirt erhalten. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und siedet gegen 100°. Aus der kalten Lösung scheidet Natronlauge einen flockigen Niederschlag ab, der stark reducirt, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Phenylhydrazin liefert ein Hydrazon, Brom führt zur Hippursäure. Das Hydrazon bildet farblose Prismen, welche bei 107 bis 108° (corr.) schmelzen. Die Hippursäure wurde in

ähnlicher Weise erhalten wie die Amidoessigsäure. — Vermischt man Benzaldehyd mit Acetalamin, so tritt unter Erwärmung Reaction ein; es bildet sich das Benzalacetalamin, ein bei 12 mm und 150° (corr.) siedendes farbloses Oel von aromatischem Geruch. Mit kalter, verdünnter Schwefelsäure bildet es langsam Benzaldehyd, seine alkalische Lösung dagegen kann man unbeschadet mit Fehling's Lösung kochen. Durch Natrium in alkoholischer Lösung läfst es sich zum *Benzylacetalamin*, $C_6H_5CH_2NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$, reduciren. Derselbe Körper wird auch direct erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetalamin. Er ist ein in Wasser wenig lösliches Oel vom Siedep. 187° bei 16 mm. Durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 50° bildet sich ein bald krystallisirender gelber Syrup, der wahrscheinlich das Chlorhydrat des Benzylamidoaldehyds ist. Jodmethyl wirkt so stark auf Acetalamin, dafs zu seiner Methylirung eine Verdünnung mit Methylalkohol nöthig ist. Auch so erwärmt sich das Gemisch zum Sieden. Zur Darstellung der Trimethylammoniumbase wurde die Flüssigkeit dreimal mit Kalilauge ausgeschüttelt und wieder mit Jodmethyl erhitzt. Das so erhaltene *Acetaltrimethylammoniumjodid* scheidet sich in derben, braunen Krystallen aus. Mit feuchtem Silberoxyd liefert das Jodid das stark basische Hydroxyd, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, dessen Chlorplatinat, $[(CH_3)_3Cl.N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2PtCl_4$, in gelbrothen Prismen erhalten wird. Durch concentrirte Salzsäure entsteht der zugehörige Aldehyd, $(CH_3)_3NCl.CH_2.CHO$, der zwar krystallinisch erhalten wurde, aber sich nicht umkrystallisiren liefs, so dafs zur Analyse sein Chlorhydrat benutzt wurde, das aus wässeriger Lösung schöne rothe Krystalle bildet, die scheinbar verschiedenen Systemen angehören, so dafs man ein Gemenge verschiedener Körper vor sich zu haben glaubt, in Wirklichkeit jedoch einheitlich monoklin sind. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die erst bei 115° entweichen. Wahrscheinlich beruhen darauf, sowie auf der scheinbaren Verschiedenheit der Krystalle, die etwas abweichenden Angaben, die Berlinerblau [1]) über diesen von ihm auf anderem Wege erhaltenen Körper macht. Ob diese Aldehydammoniumbase wirklich mit Muscarin identisch ist, mufs durch eine Vergleichung beider Präparate festgestellt werden. *Ldt.*

A. Kefsler. Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat [2]). — Aehnlich wie früher die Wirkung von Jod auf

[1]) Ber. 17, 1139. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 236—240.

Natriumisobutylat [1]), so wurde jetzt diejenige auf Natriumpropylat untersucht. Als Reactionsproducte wurde neben wenig *Jodoform* und einer flüchtigen Säure, vermuthlich *Propionsäure*, hauptsächlich das *Propylalkoholat* des *α-Oxypropyl-Propylaldehyds*, $CH_3-CH(OC_3H_7)-CH(OH)(OC_3H_7)$, erhalten. Diese Verbindung, $C_9H_{20}O_3$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 26 bis 28 mm Druck bei 111 bis 114° siedet, sich in Wasser nicht löst und in Benzollösung eine der Formel entsprechende Gefrierpunktserniedrigung bewirkt. Beim Erhitzen mit Essigsäure im geschlossenen Rohr giebt die Verbindung Essigsäurepropylester und wahrscheinlich *α-Hydroxypropylaldehyd*. Letzterer, nicht ganz rein erhalten, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nicht constant siedet und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt. *O. H.*

W. E. Stone und H. N. Mc Coy. Die elektrolytische Oxydation von Glycerin [2]). — Die Verfasser veröffentlichen abermals die längst bekannte Beobachtung [3]), dafs bei der Elektrolyse verdünnter Glycerinlösung eine Verbindung entsteht, welche die Fehling'sche Lösung reducirt. Den vermutheten *Glycerinaldehyd* zu isoliren, gelang ihnen ebenso wenig, als früheren Forschern. Indem sie die Elektrolyse in alkalischer Lösung ausführten und das Product unter weiterem Zusatz von Aetznatron noch einige Tage stehen liefsen, bekamen sie eine Flüssigkeit, welche sich durch Hefe in Gährung versetzen liefs und mit Phenylhydrazin eine kleine Menge *Osazon* vom Schmelzp. 200° gab, das dem rohen *α-Acrosazon* von E. Fischer und J. Tafel [4]) ähnlich ist. — Versuche, die *Glycerinsäure* durch Krystallisation ihrer Salze mit alkalischen Erden oder mit Alkaloiden in ihre optisch activen Componenten [5]) zu zerlegen, waren erfolglos. *O. H.*

Ketone.

Robert Behrend und Jacob Schmitz. Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure [6]). — Die Verfasser theilen die Resultate der Untersuchung über

---

[1]) JB. f. 1887, S. 1274, 1627; f. 1890, S. 1131. — [2]) Am. Chem. J. **15**, 656—660. — [3]) J. van Deen, JB. f. 1863, S. 501; ferner JB. f. 1883, S. 224; vgl. E. Fischer, Ber. **23**, 2124. — [4]) JB. f. 1887, S. 2246. — [5]) JB. f. 1883, S. 1154; f. 1891, S. 1623. — [6]) Ann. Chem. **277**, 310; Ber. **26**, 626—628.

die Oxydation des Paraldehyds und des Acetons mit. *Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton.* Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 verändert Aceton bei Zimmertemperatur nicht. Nach Zusatz von wenig rother Salpetersäure tritt dagegen eine sehr heftige Reaction ein. Bezüglich der bei der Reaction einzuhaltenden Bedingungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Als Hauptproduct wurde ein leicht zersetzliches, in Aether lösliches Oel erhalten und nebenbei Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure, Ammoniak und anscheinend auch Brenztraubensäure. Das Oel zersetzt sich bei höherer Temperatur in NO und CO_2, bei niederer Temperatur dagegen in N_2O, CO und CO_2. Kalilauge löst das Oel unter Ammoniakentwickelung auf. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt Blausäure auf. Wasser löst das Oel bis auf eine kleine Menge Harz, aber die wässerige Lösung erleidet schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, Zersetzung in CO_2 und N_2O, während die Lösung noch Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Blausäure, Brenztraubensäure, etwas Salpetersäure und andere Verbindungen enthält. 1. Concentrirte Salzsäure verwandelt einen grofsen Theil des Oels in *Chlorisonitrosoaceton*, $CH_3.CO.C{<}^{NOH}_{Cl}$. 2. Salzsaures Hydroxylamin führt es in *Nitrosoxylmethylglyoxim*, $CH_3.C.NOH.C.NOH.ONO$, über, das bei 97 bis 98° unter theilweiser Zersetzung schmilzt und sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol und Chloroform dagegen sehr schwer löst. Beim Auflösen in concentrirter Salzsäure erleidet das Glyoxim Zersetzung in Chlorisonitrosoaceton, salzsaures Hydroxylamin und geringe Mengen von Chlormethylglyoxim, ferner entweicht N_2O. Rauchende, mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure oxydirt das Glyoxim und gleichzeitig scheint die Nitrosogruppe in eine Nitrogruppe überzugehen. Das Oxydationsproduct giebt die Nitrosoreaction nicht mehr, krystallisirt aus warmem, verdünntem Alkohol in farblosen Blättern, die bei 66 bis 67° schmelzen. Verfasser vermuthet in dieser Substanz einen Vertreter der Classe der Oximhyperoxyde. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Glyoxim in N_2O, CO_2, etwas NO, Blausäure, Oxalsäure und verschiedene andere Producte. Natronlauge löst das Glyoxim unter Entwickelung von N_2O. Natriumbicarbonat und Monocarbonat zersetzen das Glyoxim unter Entwickelung von CO_2 und N_2O, gleichzeitig bildet sich dabei eine neue Verbindung, die aus heifsem Alkohol in Nädelchen krystallisirt, bei 189 bis 191° unter heftiger Zersetzung schmilzt und nach der Formel $C_6H_8N_4O_4$

zusammengesetzt ist: $2\,C_3H_5N_3O_4 - 2\,HNO_2 = C_6H_8N_4O_4$. In Alkalien löst sich der Körper leicht auf, aus dieser Lösung fällt Kohlensäure denselben wieder aus. Kochende Alkalien zersetzen denselben unter Entwickelung von Ammoniak. Die essigsaure Lösung giebt mit Chlorcalcium ein Gemisch von in Wasser ziemlich schwer löslichen Calciumsalzen. Salpetersäure führt den Körper in eine Verbindung $C_3H_3N_3O_5$ über, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 113,5 bis 115° schmilzt. 3. Salzsaures Phenylhydrazin liefert mit dem öligen Oxydationsproduct des Acetons ein *Hydrazoxim*, das aus einer Mischung von Aether und Petroläther in centimeterlangen, durchsichtigen, bernsteingelben Prismen krystallisirt, Schmelzp. 125 bis 126° unter Zersetzung. Aus diesen Thatsachen zieht Verfasser den Schlufs, dafs das bei der Oxydation des Acetons mit Salpetersäure entstandene, ölige Product zum gröfsten Theil aus einer Verbindung von der Formel $CH_3COC{<}^{NOH}_{ONO}$ oder $CH_3CO.C{<}^{NOH}_{NO_2}$ besteht.

Ueber die Oxydation des Paraldehyds mit Salpetersäure. — Aus den Producten, die bei der Oxydation des Paraldehyds mit Salpetersäure entstehen, konnten keine stickstoffhaltigen Verbindungen isolirt werden. Am Schlufs der Abhandlung findet sich noch eine Mittheilung über *Glyoxalinbildung*. *K.*

W. Koenigs und E. Wagstaffe[1]). Ueber Condensationen von Chloral und Butylchloral mit Aceton und Acetophenon. — Durch Erhitzen von Chloral mit Eisessig und Aceton oder Acetophenon entstehen *Chloralaceton*, $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, und *Chloralacetophenon*, $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$, zwei gut krystallisirte, aldolartige Condensationsproducte[2]). Die Verfasser haben nun diese Verbindung, sowie das Condensationsproduct aus Butylchloral und Acetophenon, das *Butylchloralacetophenon*, $CH_3.CHCl.CCl_2CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$, eingehender untersucht. *Chloralaceton* krystallisirt aus Ligroin in grofsen, spitzen Pyramiden. Bei der Einwirkung von Brom erhält man ein Substitutionsproduct, das aus Ligroin in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 118 bis 120° schmilzt. Das *Oxim* ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, Schmelzpunkt zwischen 95 bis 105°. Bei kurzem Erwärmen mit 4proc. Sodalösung wird das Chloralaceton in *β-Acetylacrylsäure*, $CH_3CO.CH.CH.COOH$, übergeführt. Die Säure schmilzt bei 125 bis 126° und ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich. Alkalien

---

[1]) Ber. 26, 554—559. — [2]) Ber. 25, 792.

bewirken sehr leicht Zersetzung. *Chloralacetophenon* krystallisirt aus Ligroin in monosymmetrischen, derben Krystallen. Das *Oxim* desselben bildet weifse Schuppen, die bei 135 bis 137° schmelzen. Das *Hydrazon* bildet gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 156 bis 158°. Bei der Einwirkung von Brom auf das in Chloroform gelöste Chloralacetophenon entstehen *zwei Monobromsubstitutionsproducte*, die mittelst Ligroin getrennt werden können. Das schwer lösliche Bromderivat krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153°. Das leichter lösliche Derivat entsteht in gröfserer Menge und schmilzt bei 105°. Beide Verbindungen liefern beim Kochen mit Natronlauge Acetophenon, woraus hervorgeht, dafs das Brom in der Seitenkette enthalten ist. Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien oder Kaliumacetat in alkoholischer Lösung werden gut krystallisirte Verbindungen erhalten. Chloralacetophenon wird durch heifse, verdünnte Kalilösung in *Phenyl-γ-keto-α-oxybuttersäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CHOH.COOH$, übergeführt. Die Säure ist in heifsem Wasser löslich, in Ligroin dagegen unlöslich und krystallisirt aus Chloroform in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126°. Fixe Alkalien zersetzen die Säure unter Bildung von Acetophenon und Oxalsäure. Das Ammoniaksalz dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Salze, die mit Ausnahme des Bleisalzes aus heifsem Wasser krystallisiren. Es wurden dargestellt das Silber-, Zink-, Cadmium-, Calcium-, Kupfer-, Mercuri-, Baryum- und Bleisalz. Schwefelsäure verwandelt die Phenylketooxybuttersäure in *β-Benzoylacrylsäure*, $C_6H_5CO.CH.CH.COOH$. *Butylchloral-Acetophenon*, $CH_3.CHCl.CCl_2.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$, wird erhalten, wenn man 20 g Acetophenon, 29,2 g Butylchloral und 120 g Eisessig am Kühler 20 Stunden kocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann ein dunkelgelbes Oel ab, das mehrmals mit Wasser ausgekocht und hierauf in Aether gelöst wird. Die ätherische Lösung wird nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat verdampft und der Rückstand mit Ligroin aufgenommen. Nach einiger Zeit krystallisirt aus dieser Lösung das Condensationsproduct in weifsen Prismen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus 60 proc. Alkohol schmelzen dieselben bei 108 bis 110°. Das Product ist mit Wasserdampf flüchtig. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht es in *Trichlorbutyliden-Acetophenon*, $CH_3.CHCl.CCl_2.CH.CH.CO.C_6H_5$, über, das ebenfalls mit Wasserdampf flüchtig ist und von Alkohol, Eisessig, Chloroform, Ligroin leicht aufgenommen wird. Es krystallisirt aus Ligroin in weifsen Täfelchen vom Schmelzp. 45 bis 47°. *K.*

J. Wislicenus[1]). Ueber Condensation von Chloral mit Ketonen. Nach Untersuchungen von Th. Kircheisen und Ernst Sattler. — I. Chloral und Aceton. Beim Vermischen der beiden Substanzen tritt beträchtliche Wärmeentwickelung ein. Die Reaction wurde im geschlossenen Rohr bei 100°, später bei 150°, zu Ende geführt und hierauf die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Die flüchtigen Antheile wurden mit Aether extrahirt und der Rückstand der ätherischen Lösung im Vacuum destillirt. Auf diese Weise wurde eine bei 120 mm Druck von 136 bis 140° übergehende, farblose Flüssigkeit erhalten, welche das nach der Gleichung $CCl_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 = H_2O + CCl_3.CH.CH.CO.CH_3$ entstehende *anhydrische Chloralaceton* oder *Trichloräthylidenaceton* war. Aus der wässerigen Lösung, welche nach der Destillation mit Dampf zurückgeblieben war, schieden sich nach dem Erkalten seideglänzende Nädelchen des *hydratischen Chloralacetons*[2]), $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, aus. Das *Oxim* des letzteren krystallisirt aus wenig Alkohol in strahligen Gebilden, Schmelzp. 104 bis 106°. Brom wirkt auf das hydratische Chloralaceton lebhaft ein unter Bildung eines zweifach gebromten Derivates, das aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, seideglänzenden Nädelchen krystallisirt, Schmelzp. 117 bis 118°. Durch Natronlauge oder Sodalösung wird das Keton in der Wärme zersetzt, indem der gröfste Theil verharzt. In der alkalischen Flüssigkeit ist neben Ameisensäure und Essigsäure noch eine krystallinische Säure, wahrscheinlich β-Acetylacrylsäure, enthalten. II. Chloral und Acetophenon. a) *Hydratisches Condensationsproduct*, $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$. Dasselbe entsteht beim Kochen von Acetophenon mit Chloral und bleibt nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasserdampf als ein nicht flüchtiges, dickflüssiges, beim Erkalten langsam erstarrendes Oel zurück. Das Product kann aus Petroläther umkrystallisirt werden, wobei man es als weifses Pulver erhält, Schmelzp. 76°. Das *Oxim* dieses Chloralacetophenons krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 131 bis 132°. Das *Hydrazon* krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, hexagonalen Täfelchen vom Schmelzp. 141 bis 142°. Bei der Einwirkung von Brom entsteht nur ein Monobromderivat, das aus Petroläther in farblosen, glasglänzenden Tafeln krystallisirt, Schmelzp. 97°. b) *Anhydrisches Condensationsproduct*. Dasselbe wird mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure oder Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd aus dem hydrati-

---

[1]) Ber. 26, 908—915. — [2]) Vgl. das vorstehende Referat.

schen Product erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättern vom Schmelzp. 100°. Verdünnte Salzsäure verwandelt es wieder allmählich oder rascher beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° in das hydratische Product zurück. Das *Oxim* dieses Trichloräthyliden-Acetophenons ist in den gebräuchlichen Solventien fast unlöslich und krystallisirt aus Nitrobenzol in weifsen Nädelchen, die bei 300° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Mit Brom vereinigt sich das Keton zu einem Dibromid, das aus Petroläther in tafelförmigen Krystallen krystallisirt, Schmelzp. 65 bis 66°. Beim Kochen des Chloralacetophenons mit verdünnter Sodalösung destilliren zunächst Acetophenon sowie Chloroform ab und aus dem Rückstande scheiden sich pechartige Massen ab. Unterwirft man nun die alkalische Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure der Destillation mit Wasserdampf, dann geht Ameisensäure neben einer geringen Menge Benzoësäure in das Destillat über, während im Rückstande eine organische Säure enthalten ist, der die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ zukommt und die wahrscheinlich mit der von Kues und Paal dargestellten *Diphenacylessigsäure* identisch ist. Die Säure scheidet sich bei genügender Concentration aus dem Destillationsrückstande als gelbliche Krystallmasse beim Erkalten aus und krystallisirt aus Benzol-Ligroin in farblosen, rosettenartig gruppirten Nädelchen vom Schmelzp. 131 bis 132°. Das *Natriumsalz* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Das *Calciumsalz* krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *Baryumsalz* ist etwas schwerer löslich und enthält ebenfalls 6 Mol. Wasser. Das *Silbersalz* krystallisirt in Nadelrosetten. Das Blei-, Zink-, Kupfer- und Eisenoxydulsalz sind dagegen amorphe Niederschläge. Die Ester entstehen aus dem Silbersalz und Alkyljodiden. Der *Aethylester* krystallisirt aus Petroläther in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 64°. *K.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen [1]). D. R.-P. Nr. 66877 vom 20. Mai 1892. — Durch Einwirkung von Chloral (1 Mol.) auf Acetoxim, Camphoroxim, Nitroso-β-Naphtol, Acetaldoxim und Benzaldoxim, am besten in einer Lösung in Petroleumäther, bilden sich folgende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Additionsproducte von stark physiologischer Wirkung: *Chloralacetoxim*, $(CH_3)_2C{=}N.O.CH(OH)(CCl_3)$ (Schmelzp. 72°), *Chloralcampher-*

[1]) Ber. 26; Ref. 343.

oxim, $C_{10}H_{16}$=N.O.CH(OH)(CCl_3) (Schmelzp. 98°), *Chloralnitroso-β-naphtol*, $C_{10}H_6$–N.O.CH(OH)(CCl_3) (Schmelzp. 100°), *Chloral-*
└—O—┘
acetaldoxim, CH_3CH=N.O.CH(OH)(CCl_3) (Schmelzp. 74°), *Chloral-benzaldoxim*, C_6H_5CH=N.O.CH(OH)(CCl_3) (Schmelzp. 62°). *Sd.*

W. H. Krug und Mc. Elroy. Ueber das specifische Gewicht des Acetons [1]). — In der ersten Tabelle sind die specifischen Gewichte von verschiedenen wässerigen Acetonlösungen für Temperaturen von 15, 20 und 25° angegeben. In der zweiten Tabelle ist das specifische Gewicht von reinem Aceton für die Temperaturen von 15 bis 25° und in der dritten Tabelle das Lösungsvermögen von verschiedenen Zuckerlösungen für Aceton angegeben. Aus letzterer Tabelle ist zu ersehen, dafs mit wachsender Concentration an Zucker und steigender Temperatur das Lösungsvermögen abnimmt. Nur 10proc. Dextroselösungen zeigen das abweichende Verhalten, dafs mit steigender Temperatur auch der Gehalt an gelöstem Aceton zunimmt. *K.*

W. H. Krug und Mc. Elroy. Ueber die Löslichkeit einer Anzahl von meist anorganischen Salzen in Aceton [2]). — Die Verfasser haben eine grofse Anzahl von Salzen geprüft auf ihre Löslichkeit in Aceton. Bezüglich der Resultate mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. *K.*

Paul C. Freer. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton [3]). — Verfasser stellt fest, dafs reines Aceton bei der Einwirkung von Natrium keinen Wasserstoff liefert, während das mit indifferenten Lösungsmitteln verdünnte Aceton Wasserstoff entwickelt und zwar um so mehr, je gröfser die Verdünnung. Bei dem Verhältnifs von 1 Thl. Aceton auf 100 Thle. Lösungsmittel wird das Maximum an Wasserstoff erreicht, das 62 Proc. des berechneten Volumens beträgt. Ein grofser Theil des Wasserstoffs wird daher unter allen Umständen zur Reduction verbraucht. Das bei der Reaction des Natriums auf verdünntem Aceton entstehende Product ist eine Mischung verschiedener Substanzen und nicht, wie Verfasser in seiner früheren Mittheilung [4]) annahm, ein einheitlicher Körper. Es enthält neben Acetonnatrium noch Natriumisopropylat, -pinakonat und vielleicht die Natriumverbindung des Mesityloxydes und Phorons. Die Bestimmung der Wasserstoffmenge, sowie die Reaction des Natriums auf Aceton wurden in für diese Zwecke construirten Apparaten

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 105. — [2]) Daselbst, S. 69. — [3]) Amer. Chem. J. **15**, 582. — [4]) Daselbst **12**, 2; **13**, 319; J. pr. Chem. **42**, 470.

ausgeführt, deren Beschreibung im Original eingesehen werden mufs. Bei der Einwirkung von Natrium auf mit absolutem Aether verdünntes Aceton entstehen zwei verschiedene Producte, von denen das eine in Aether löslich, das andere unlöslich ist. 1. Der lösliche Theil ist in reinem Zustande ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das sich an der Luft sofort, manchmal unter Feuererscheinung oxydirt. Es stellt fast reines Acetonnatrium dar. Bei der Zersetzung dieser Verbindung mit verdünnter Essigsäure unter Eiskühlung und Luftabschlufs wird ein Oel erhalten, das etwas Pinakon, ferner Phoron und einige Tropfen Mesityloxyd enthält, während in der sauren Lösung Aceton mittelst der Jodoformreaction nachzuweisen ist. Verfasser nimmt an, dafs die öligen Producte erst beim Ansäuern durch momentane Condensation entstanden sind. 2. Der in Aether unlösliche Theil ist dagegen nach dem Auswaschen beständiger und stellt eine Mischung aus Acetonnatrium, Natriumisopropylat, Dinatriumpinakonat und einer kleinen Menge von Natriumäthylat dar. Die Eigenschaft des Acetonnatriums, das eine Mal löslich und das andere Mal unlöslich zu sein, ist nach Ansicht des Verfassers auf verschiedene Constitution der Natriumverbindung zurückzuführen, von denen die in Aether unlösliche wahrscheinlich eine complicirtere Formel aufweist [1]). Zur Entscheidung der Frage, ob das Natrium im Acetonnatrium an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden ist, wurde die Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorameisensäureester studirt. Die Untersuchung über die Reaction mit Chlorameisensäure ist bereits früher [2]) erwähnt, aber noch nicht abgeschlossen. Die bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonnatrium entstehenden Producte sind zum Theil in Alkali löslich, zum Theil darin unlöslich. 1. Die destillirbaren Theile des in Alkali unlöslichen Productes bestehen aus *Mesityloxyd* und dem *Benzoylester des Acetons*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C.O.CO.C_6H_5$, der ein unter 20 mm bei 114° siedendes Oel darstellt und bei der Verseifung mit HCl Aceton, Isopropylalkohol, Aethylalkohol und Benzoësäure giebt. Es ist daher das Acetonnatrium als Natrium-β-Allylat, $CH_3.C.ONa:CH_2$, zu betrachten. Die nicht destillirbaren Antheile des in Alkali unlöslichen Productes enthalten *Dibenzoylmesityloxyd* und eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_3$ (Dibenzoylaceton). Ersteres ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in zarten, blendend

---

[1]) Vgl. l. c. S. 592, Anm. 7. — [2]) Amer. Chem. J. 13, 322.

weifsen Nadeln, Schmelzp. 213°, letzteres ist ein körnig krystallinischer Körper, der sich in Alkohol leicht löst, Schmelzp. 156 bis 157,5°. 2. Die in Alkali löslichen Producte enthalten neben Benzoësäure Benzoyl- und Dibenzoylaceton. Die Entstehung der beiden letzteren Substanzen führt Verfasser auf Addition von Benzoylchlorid zu Acetonnatrium zurück, ähnlich den Reactionen bei dem Acetessigester. *K.*

Paul Fritsch. Ueber die Chlorirung des Acetons [1]. — Behufs Chlorirung des Acetons hat Verfasser in dasselbe Chlor eingeleitet bis zur Gewichtszunahme um die Hälfte der angewandten Menge. Die Hauptfraction vom Siedep. 119 bis 120° enthielt, da der Chlorgehalt um nahezu [illegible] Proc. zu gering gefunden wurde, neben Monochloraceton wahrscheinlich noch Mesityloxyd, das bekanntlich aus Aceton mittelst Salzsäure entsteht. Diese condensirende Wirkung der Salzsäure bei der Chlorirung des Acetons suchte Verfasser durch Zusatz von Marmor zu verhindern. Auf diese Weise wurde reines Monochloraceton vom Siedep. 118 bis 120° erhalten. Setzt man dem Aceton die nach der Gleichung $CH_3COCH_3 + 2Cl_2 + CaCO_3 = CH_3COCHCl_2 + CaCl_2 + CO_2 + H_2O$ nothwendige Menge Marmor zu und leitet Chlor ein, bis der Marmor nahezu verbraucht ist, so gewinnt man etwa 90 Proc. eines Gemisches von Mono- und Dichloraceton vom Siedep. 118 bis 120° und etwa 10 Proc. sym. Dichloraceton vom Schmelzp. 44°. Von dem Monochloraceton wird bei Wasserbadtemperatur und im Sonnenlichte noch mehr Chlor aufgenommen unter Bildung von Pentachloraceton, Siedep. 190 bis 195°. *K.*

P. Fritsch in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monochloraceton [2]. D. R.-P. Nr. 69039 vom 26. Oct. 1892. — Dem Aceton wird vor dem Einleiten des Chlors ein salzsäurebindendes Mittel (z. B. Marmor) zugesetzt, um die Bildung von Condensationsproducten zu vermeiden. *Sd.*

A. Angeli und E. Levi. Einwirkung der Jodsäure auf Acetondicarbonsäure [3]. — Uebergiefst man 1 Thl. Acetondicarbonsäure mit einer Lösung von 1 Thl. Jodsäure in 15 Thln. Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich braungelb, während sich reichlich Kohlensäure entwickelt. Man kühlt mit Wasser, da die Reaction in der Wärme weniger glatt verläuft. Nach einiger Zeit scheidet ein gelber Niederschlag aus, der aus *Tetrajodaceton*, $C_3H_2J_4O$, besteht. Dasselbe wird am besten aus

---

[1]) Ber. 26, 597—598. — [2]) Ber. 26, Ref. 652. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 2, I, 366—369; Gazz. chim. ital. 23, I, 97.

kochendem Eisessig umkrystallisirt und bildet dann schöne gelbe Nadeln, die bei 142° unter Freiwerden von Jod schmelzen. Es ist ziemlich löslich in warmem Alkohol, Essigester und Chloroform, leichter in Benzol und sehr leicht in Aceton, wenig in kaltem Eisessig. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Aceton. Die essigsauren Mutterlaugen enthalten *Dijodaceton*, welches sich beim Neutralisiren mit Soda abscheidet (Schmelzpunkt der aus Petroleumäther krystallisirten Substanz 62°). Das Tetrajodaceton ist wahrscheinlich symmetrisch constituirt und es ist anzunehmen, dafs es aus zuvor gebildeter Tetrajodacetondicarbonsäure entsteht, analog der Bildung von Diisonitrosoaceton aus Acetondicarbonsäure und salpetriger Säure[1]), da es durch Einwirkung von Jodsäure auf Aceton nicht gebildet wird. *S.*

J. Wislicenus. Ueber Ringketone[2]). — Die Mittheilung bildet die Einleitung zu den Arbeiten von Hentzschel und Wislicenus, d. JB., S. 829, 830, 653; Gärtner, S. 623, 702; König, Benedikt (Hydrindone); Mager, S. 831; Looft, S. 830. Verfasser weist ferner auf die Arbeiten von Semmler, A. von Baeyer und Markownikoff[3]) hin, die sich ebenfalls auf Ringketone bezw. Ketopentamethylen und dessen Derivate beziehen. *K.*

W. Hentzschel und J. Wislicenus. I. Adipinketon[4]). — Unterwirft man entwässertes, adipinsaures Calcium der trockenen Destillation, so erhält man ein brenzlich riechendes, leicht bewegliches Oel. Der gröfste Theil desselben siedet bei 128 bis 130°, während der Rückstand bei weiterem Erhitzen verkohlt, im Vacuum dagegen bei 135 bis 145° destillirt. Die ersten bei 128 bis 130° übergegangenen Antheile sieden nach wiederholter Destillation constant bei 130 bis 135°. Die weitere Reinigung dieses Oels wird mit Hülfe von Natriumbisulfit bewirkt. Man erhält schliefslich ein farbloses Oel, welches das gesuchte *Adipinketon*, C_5H_8O, ist. Die Ausbeute ist relativ gut. Das hochsiedende Nebenproduct wurde mehrmals im Vacuum fractionirt und destillirte schliefslich unter 30 mm Druck bei 139 bis 141°. Das Destillat ist ein bläulich gefärbtes Oel, das an der Luft bald bräunlich gelb wird. Nach den Analysenresultaten kommt der Verbindung die Formel $C_{10}H_{14}O$ zu. Die Verfasser vermuthen, dafs die Verbindung aus 2 Mol. Keton durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Das *Adipinketon* siedet bei 130 bis 130,5°, spec. Gew. 0,9416 bei 21,5°, riecht ähnlich wie Pfefferminz und

---

[1]) Pechmann u. Wehsarg, JB. f. 1886, S. 1640. — [2]) Ann. Chem. 275, 309—311. — [3]) Ber. 25, 3517; 26, 231; 23, 282 c. — [4]) Ann. Chem. 275, 312—317.

ist in Wasser schwer löslich. Das *Oxim* des Ketons krystallisirt aus Petroläther in langen, glänzenden, spröden Prismen, die bei 56,5° schmelzen und bei 196 bis 196,5° sieden. Durch Oxydation des Ketons, die beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure explosionsartig vor sich geht, entsteht die erwartete Glutarsäure und daneben etwas Bernsteinsäure. Die Ausbeute an Oxydationsproducten ist fast die berechnete. *K.*

W. Hentzschel. II. Adipinketon aus Holzölen [1]). — Claisen [2]) und Pinner [3]) haben aus den bei der Rectification des Holzgeistes erhaltenen Rückständen ein nicht näher untersuchtes, bei 129 bis 131° siedendes Oel isolirt. Verfasser vermuthete in diesem Körper das Adipinketon und konnte in der That aus diesen Rückständen vermittelst der Bisulfitverbindung das Keton gewinnen. Die Menge an Keton in den rohen Holzölen ist wechselnd und schwankt zwischen 3 und 7,5 Proc. *K.*

Emilius Looft [4]) veröffentlichte eine erste Mittheilung über *neue Holzölbestandtheile.* Es gelang ihm, das rohe Holzöl, als welches man die Vorläufe von der Rectification des Holztheers und ebenso auch die Nachläufe und Rückstände von derjenigen des rohen Holzgeistes bezeichnet, durch Fractionirung der Hauptsache nach in zwei Fractionen zu scheiden, wovon die eine zwischen 120 und 140°, die andere zwischen 160 und 180° überging. In der zwischen 120 und 140° übergehenden Fraction wies er bei 130,5° siedendes *Adipinketon* und daneben noch *Isoamylalkohol* und *Pyridin* nach. Die zwischen 160 und 180° übergehende Fraction vermochte er wieder in eine um 158° und eine um 300° übergehende Fraction zu trennen, wovon die letztere noch nicht weiter untersucht ist. Aus der bei 158° übergehenden Fraction gelang es ihm, ein Keton von der Formel C_6H_8O abzuscheiden, welches er als ein Derivat des Pentamethenylens und zwar als *α-Methyl-β-ketopentamethenylen* auffafst. Dasselbe ist ein wasserhelles, scharf gewürzhaft riechendes, dünnflüssiges, bei 157° (uncorr.) siedendes Oel, dessen specifisches Gewicht bei 16° zu 0,98075 und dessen Brechungscoëfficient bei 15° zu 1,4762 ermittelt wurde. Das *Oxim*, $C_6H_8{=}NOH$, krystallisirt aus Wasser in dünnen, perlmutterglänzenden, bei 128° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter, in kaltem Petroläther kaum, in heifsem Petroläther etwas leichter löslichen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Blättchen,

---

[1]) Ann. Chem. 275, 318–322. — [2]) Ber. 8, 1258. — [3]) Ber. 15, 594. — [4]) Ann. Chem. 275, 366.

aus Alkohol in grofsen, rhombischen Tafeln. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird das α-Methyl-β-ketopentamethenylen glatt in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten. Beim Behandeln des Ketons mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung scheidet sich zuerst unter Erwärmung ein dicker Brei schimmernder, blätteriger Kryställchen aus, der aber nach kurzer Zeit unter abermaliger beträchtlicher Temperaturerhöhung verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt nichts aus, beim Eindampfen der Lösung scheidet sich aber das *Natriumsalz einer Sulfosäure* von der Formel $C_{12}H_{18}Na_2S_2O_8 . H_2O$ in langen, flachen, farblosen Säulen aus. Das daraus gewonnene *Barymsalz*, $C_{12}H_{18}BaS_2O_8 . 3 H_2O$, krystallisirt in glänzenden, harten, drusig verwachsenen Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{18}Ag_2S_2O_8$, bildet wasserklare, sehr harte, kleine, ziemlich lichtbeständige, in Wasser, besonders in der Wärme, sehr leicht lösliche Krystalle. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene freie *Sulfosäure* zersetzte sich schon bei Wasserbadtemperatur unter Dunkelfärbung und Entwickelung von schwefliger Säure. *Wt.*

Hugo Mager. VIII. Ueber die Constitution des Suberons und über die Ringketone der Pimelinsäure und Azelaïnsäure [1]). — Zur Darstellung des Suberons wurde korksaures Calcium der trockenen Destillation unterworfen und das erhaltene Product fractionirt. Die bei 170 bis 190° übergehenden Antheile enthalten das Suberon, das am besten durch Destillation mit Wasserdampf isolirt wird. Im Destillat sammelt es sich als hellgrünes Oel. Auf diese Weise erhielt Verfasser beinahe doppelt so viel an diesem Keton als bei der Reinigung durch wiederholte Destillation. Ausbeute etwa 18 Proc. des angewandten Calciumsalzes. Ein vollkommen reines Suberon läfst sich mittelst der Bisulfitverbindung desselben darstellen. Das Suberon geht bei der Oxydation mit Salpetersäure, wie Dale und Schorlemmer bereits feststellten, in *α-Pimelinsäure*, $COOH.(CH_2)_5COOH$, über, die aus der Flüssigkeit am besten durch Neutralisiren mit Bleicarbonat in Form des unlöslichen Bleisalzes abgeschieden wird. Durch Zersetzung des letzteren mit H_2S und nach dem Eindampfen der klaren, vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung gewinnt man die Säure in dünnen, farblosen Täfelchen, Schmelzp. 102°. Verfasser stellt dann die völlige Identität der aus Suberon erhaltenen α-Pimelinsäure mit der nach Perkin aus Malonsäureester und Trimethylendibromür erhaltenen Säure fest und erblickt

[1]) Ann. Chem. 275, 356—366.

Diesem Resultat einen weiteren Beweis, dafs dem Suberon die von Dale und Schorlemmer bereits angegebene Constitution des normalen Ketoheptamethens, $\begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \dot{C}H_2CH_2CH_2 \end{matrix} > CO$, zukommt. Demzufolge ist denn auch die Korksäure als Hexamethendicarbonsäure, $COOH.(CH_2)_6.COOH$, aufzufassen. Es war zu erwarten, dass bei der trockenen Destillation des *pimelinsauren Kalkes* das Ringketon dieser Säure, das *Ketohexamethen*, entstehen würde. Das Resultat dieses Versuches entsprach den Erwartungen. Das Keton wurde als ein zwischen 152 bis 155° siedendes, fast farbloses, leicht bewegliches, pfefferminzartig riechendes Oel erhalten. Die Ausbeute an Keton betrug 32 Proc. der theoretischen Menge. Die Bisulfitverbindung krystallisirt in glänzenden Blättchen. Bei der Oxydation dieses Pimelinketons mit Salpetersäure entsteht die *Adipinsäure*. *Azelaïnketon*, $C_8H_{14}O$, wird durch trockene Destillation des azelaïnsauren Kalkes erhalten und ist eine fast farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, die unter 23 mm Druck bei 90 bis 91° siedet. Durch Oxydation dieses Ketons mit Salpetersäure entstehen nur sehr geringe Mengen krystallinischer Substanzen. Dagegen kann nach der Oxydation mit Permanganat eine aus Wasser und Aceton in Blättchen, aus Aether in Nadeln krystallisirende Säure vom Schmelzpunkte gegen 100° isolirt werden. Dieselbe ist nach der Formel $C_8H_{14}O_5$ zusammengesetzt und scheint demnach eine Oxydicarbonsäure, wahrscheinlich Oxykorksäure, zu sein. *K.*

W. Markownikow. Untersuchung des Suberons. I. Theil[1]). Das durch Destillation von Korksäure mit Kalk erhaltene *Suberon* wurde durch Ueberführung in Suberoxim, Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Destilliren mit Wasserdampf gereinigt. Es bildete eine farblose, allmählich gelblichwerdende Flüssigkeit von der Dichte $D_0^0 = 0{,}9685$ und dem Siedep. 178,5° (742 mm). Es ist hygroskopisch, aber in Wasser fast unlöslich. Mit Phosphorchlorid wird ein unreines Product erhalten, dessen niedriger siedende Antheile aus dem Chlorid $C_7H_{11}Cl$ bestehen. Der *Suberylalkohol (Suberol)*, erhalten durch Reduction des in Alkohol gelösten Suberons mit Natrium und Zersetzen des Aethylesters mit verdünnter Schwefelsäure, bildet ein farbloses Oel von schimmelartigem Geruch und brennen-

1) Chem. Centr. 64, II, 859; nach J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 364—378.

dem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Dichte $D_{15}^{15} = 0,9595$. Siedepunkt 184 bis 185° (755 mm). Das *Suberylchlorid* wird aus Suberol am besten durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure dargestellt, da bei Anwendung von Phosphorchloriden Phosphorsäureester entstehen. Das Chlorid siedet bei 175° (746 mm) und hat die Dichte $D_0^0 = 1,0133$, $D_0^{20} = 0,9957$. Das analog dargestellte *Suberyljodid* hat die Dichte $D_{15}^{15} = 1,572$. Das *Urethan*, $C_7H_{13}-CO-NHC_6H_5$ (mit Carbanil bereitet), bildet Aggregate weifser, bei 85° schmelzender Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. *Suberoxim* wird erhalten, indem Suberon mit salzsaurem Hydroxylamin in 80 proc. Alkohol gelöst und mit trockener Soda gekocht wird. Farblose, krystallinische Verbindung von campherähnlichem Geruch. Schmelzpunkt 23,3°, Siedepunkt 230° (751 mm), Dichte $D_{20}^{20} = 1,0228$, unlöslich in Wasser, aber zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther. Durch Wasser wird es in Suberon und Ammoniak zersetzt. *Salzsaures Suberoxim*, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Petroleumätherlösung, bildet ein weifses Pulver oder farblose, kleine Prismen vom Schmelzp. 148°, leicht löslich in Wasser unter partieller Zersetzung, sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether. Beim Kochen mit Wasser destillirt reines Suberon. *Suberylamin (Aminoheptamethylen)* wird aus dem Oxim erhalten durch Einwirkung von Natrium auf seine alkoholische oder von Natriumamalgam auf seine alkalische Lösung (weniger gut auf die Lösung des salzsauren Oxims). Das Amin ist eine farblose, leichte Flüssigkeit vom Siedepunkt 169° (751 mm), in Wasser theilweise (?) löslich und selbst Wasser lösend, begierig Kohlensäure bindend zu einem krystallisirten Salz. *Salzsaures Suberylamin* ist eine hygroskopische Krystallmasse, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, aus Aetheralkohol gut krystallisirend. Das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_{13}NH_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, kugelige Aggregate, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. *S.*

F. Stanley Kipping. Bildung des Ketons 2-6-Dimethyl-1-ketohexaphen aus Dimethylpimelinsäure [1]. — Durch Destillation des Calciumsalzes der Dimethylpimelinsäure mit Natronkalk unter vermindertem Druck wurde ein Oel erhalten, aus dem bei der Fractionirung bei 180° ein Keton von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O$ überging, dessen Hydroxim nach Campherhydroxim riecht.

[1]) Chem. News 67, 156—157; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 824.

Wahrscheinlich ist das Keton ein Dimethylketohexamethylen, $CH_2<{CH_2-CH(CH_3) \atop CH_2-CH(CH_3)}>CO$. *Hz.*

F. Stanley Kipping. Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren. Theil III [1]). — Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf die entsprechenden Fettsäuren wurden erhalten Caprylon, $(C_7H_{15})_2CO$, Nonylon, $(C_8H_{17})_2CO$, und Myriston, $(C_{18}H_{27})_2CO$, sowie deren Hydroxime, secundäre Alkohole und Acetylderivate. Durch Behandlung eines Gemisches zweier Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid entstehen gemischte Ketone neben den einfachen. Die Methode giebt besonders bei höheren Fettsäuren gute Ausbeuten. *Hz.*

Ch. Trapesonjanz. Ueber einige neue Oxime und Oximäther [2]). — Zum Zweck einer Untersuchung über die physikalischen Constanten der Aldoxime, Ketoxime und Oximäther wurden die im Nachfolgenden beschriebenen Oxime theils neu dargestellt, theils bezüglich ihrer Eigenschaften mit den in der Literatur bereits vorliegenden Angaben verglichen. I. *Methylnormalbutylketoxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, entsteht bei längerem Kochen des aus Normalpropylacetessigester erhaltenen Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid in wässerig alkoholischer Lösung nach Zusatz der äquivalenten Sodamenge. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 185° unter 757 mm Druck. Spec. Gew. $(d_4^{20}) = 0{,}8971$ bezogen auf den luftleeren Raum. II. *Methylisamylketoxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, siedet bei 195 bis 196° unter 761 mm Druck, ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. $(d_4^{20}) = 0{,}8881$. III. *Methylphenylketoximäthyläther*, $CH_3.C(NOC_2H_5).C_6H_5$, durch Einwirkung von Aethyljodid und Natrium auf Acetophenonoxim erhalten, ist ein farbloses Oel vom Siedep. 200 bis 202° unter 43 mm Druck; $d_4^{20} = 0{,}9997$. IV. *Aethylphenylketoxim*, $C_2H_5.C(NOH).C_6H_5$, wurde von Pampel und Schmidt [3]) in saurer Lösung als Oel erhalten. In alkoholischer(?) Lösung, wie sub I angegeben, läfst sich die Verbindung viel leichter erhalten. Sie siedet bei 245 bis 246° unter theilweiser Zersetzung, unter 38 mm Druck bei 165° ganz unzersetzt und erstarrt, anfangs ölig, alsbald zu einer krystallinischen Masse, welche von allen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Aus Petroläther krystallisirt sie in optisch zweiaxigen Tafeln. Schmelzp. 52 bis 53°. *Hr.*

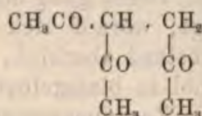
---

[1]) Chem. News 67, 117; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 721. — [2]) Ber. 26, 1426—1428. — [3]) JB. f. 1886, S. 1644.

W. Koenigs und August Eppens. Ueber das Campherphoron. II.[1]). — Die durch Oxydation des Campherphorons entstehende, als α-Methylglutarsäure angesprochene Verbindung $C_6H_{10}O_4$ wurde mit der synthetisch aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure gewonnenen Säure verglichen und als identisch befunden. Campherphoronoxim wurde mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Weifse, glänzende Nadeln (Schmelzp. 121°). Das Phenylhydrazon scheidet sich ölförmig ab und erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei niedriger Temperatur schmelzen. *X.*

Muttelet. Une nouvelle préparation de la camphorone[2]). — Verfasser berichtet über eine neue Methode der Darstellung des Camphorons aus Campher vermittelst Chloraluminium. Die Methode giebt im Gegensatz zu der früheren Darstellung durch Destillation des Calciumcamphorats eine gute Ausbeute. Das Camphoron siedet unter gewöhnlichem Druck bei 205 bis 208°, im Vacuum bei 85 bis 90°. *Bru.*

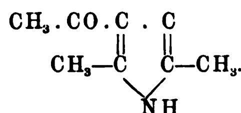
Gaetano Magnanini. Ueber die Einwirkung von Acetylaceton auf Bromaceton in Gegenwart von Natriumalkoholat[3]). — Verfasser liefs zu der Mischung von Natriumalkoholat und Acetylaceton allmählich Bromaceton zutropfen. Das Product der Reaction ist flüssig, nicht ohne Zersetzung destillirbar und scheint ein γ-Diketon von der Formel



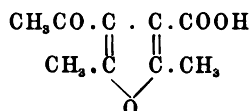
zu sein. Diese ölartige Substanz geht beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° während zwei bis drei Stunden in eine harzige Masse über, die an heifses Wasser einen krystallinischen Körper abgiebt, welcher der wässerigen Lösung mit Aether entzogen wird. Derselbe schmilzt nach verschiedenem Umkrystallisiren bei 94° und ist identisch mit der Verbindung $C_8H_{11}NO$, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Dehydrodiacetyllävulinsäure[4]) entsteht. Als charakteristische Eigenschaft dieser Verbindung wird die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates in überschüssiger Salzsäure erwähnt. Diese stickstoffhaltige Verbindung ist das *α-α'-Dimethyl-β-acetylpyrrol*,

---

[1]) Ber. 26, 810. — [2]) Bull. soc. chim. 9, 18. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 462—469. — [4]) Daselbst 22, I, 436.

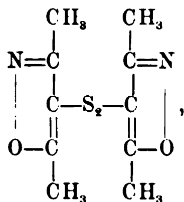


Das Chlorhydrat sowie die Platin- und Goldsalze desselben sind mit Wasser zersetzbar. Durch Erwärmen dieses Pyrrolderivates mit Benzaldehyd in Gegenwart von concentrirter Kalilauge entsteht das *Cinnamyldimethylpyrrol*, welches aus Alkohol in hellgelben Nadeln, Schmelzp. 208°, krystallisirt und in Wasser unlöslich ist. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Dehydrodiacetyllävulinsäure ein Derivat des α-α'-Dimethyl-β-acetylfurfurans ist. Für dieses Derivat giebt Verfasser vier Formeln an, von denen die Formel



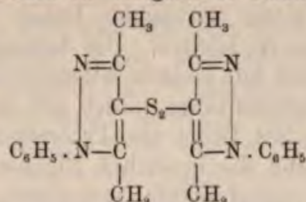
als die wahrscheinlichste angesehen wird. *K.*

Fr. Magnani. Einwirkung des Chlorschwefels auf Acetylaceton[1]. — 1 Mol. Chlorschwefel (4 g S_2Cl_2) wurde in kleinen Mengen zu 2 Mol. Acetylaceton (6 g) gegeben. Die Reaction ist anfangs sehr lebhaft. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung wurde Wasser hinzugefügt, worauf sich eine ölige, durch Abkühlen fest werdende Substanz abschied, die aus Petroläther in citronengelben, aus Alkohol in blafsgelben Lamellen krystallisirt. Schmelzp. 89 bis 90°. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_{10}H_{14}O_4S_2$ und es scheint in der neuen Verbindung ein *Dithiodiacetylaceton*, $(CH_3CO)_2.CH.S.S.CH.(COCH_3)_2$, vorzuliegen. Die Reaction wäre demnach durch die Gleichung $2\,C_5H_8O_2 + S_2Cl_2 = C_{10}H_{14}O_4S_2 + 2\,HCl$ auszudrücken. Mit Hydroxylamin bildet die Substanz ein *Diisoxazolon*:



[1] Gazz. chim. ital. 23, II, 415.

und mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein *Dipyrrazolon*:



Ersteres krystallisirt aus Petroläther in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, Schmelzp. 77 bis 78°, letzteres aus Aether und Petroläther in orangegelben Krystallen, Schmelzp. 78 bis 79°. Neben dem Dithiodiacetylaceton entsteht noch eine geringe Menge einer geschwefelten Substanz, die bei 129° schmilzt und nach der Formel $C_{10}H_{14}O_4S_3$ zusammengesetzt ist. *K.*

Carlo Umberto Zanetti. Ueber das symmetrische Tetraacetyläthan[1]. — Verfasser theilt die Resultate seiner Untersuchung mit über einen in einer früheren Mittheilung[2] erwähnten, bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Acetylacetons entstandenen, bei 186 bis 187° schmelzenden Körper, das *Tetraacetyläthan*. Die Verbindung entsteht, wenn eine ätherische Lösung von Jod auf das Natriumacetylaceton einwirkt. Dieselbe krystallisirt aus Essigsäure in schönen Krystallen, Schmelzp. 187°, und ist unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, löslich in Kalihydrat, aber nicht löslich in Kaliumcarbonat. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige und alkoholische Lösung eine intensiv violette Färbung. Concentrirte Salzsäure verwandelt den Körper nach kurzem Kochen in *Dimethyldiacetylfuran*, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 62,5°. Wenn man 2 g des Tetraacetyläthans in eine kochende Lösung von 10 ccm Eisessig und 4 g Ammonacetat einträgt und noch einige Minuten das Kochen unterhält, so färbt sich die Flüssigkeit schwach roth. Nach dem Erkalten fällt Natriumcarbonat einen schwach roth gefärbten Körper, der aus heifsem Wasser in weifsen, undurchsichtigen Nädelchen krystallisirt und der das *α-α_1-Dimethyl-β-β_1-diacetylpyrrol* darstellt. Schmelzp. 180 bis 181°. Die Verbindung ist in heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem, sie löst sich aufserdem leicht in Alkohol, schwerer in Essigäther und gewöhnlichem Aether. Bei dem Erhitzen der Substanz mit Zinkstaub destillirt ein Oel über, dessen Geruch an den des Pyrrols erinnert, und das einen mit

[1] Accad. dei Lincei Rend. 2, I, Nr. 12, S. 564. — [2] Daselbst, S. 327.

Salzsäure befeuchteten Fichtenspan stark röthet. Die Verbindung hat den Charakter einer schwachen Base; das *Golddoppelsalz* krystallisirt in gelben Nädelchen. Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit einigen Alkaloidreagentien Fällungen. Rauchende Bromwasserstoffsäure bildet mit der Base ein *Bromhydrat* und letzteres mit Brom ein *Perbromid*, $C_{10}H_{13}NO_2 . HBr . Br_2$. Am Schlusse sind die basischen Eigenschaften des Körpers mit denen anderer Acetylpyrrole zusammengestellt, aus denen hervorgeht, dafs die basischen Eigenschaften der Alkylpyrrole nicht erheblich verändert werden durch die Gegenwart der Acetylradicale, dafs aber die letzteren den Pyrrolderivaten mehr Widerstandsfähigkeit [1]) gegen Säuren verleihen. *K.*

Ketopentene.

Th. Zincke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole [2]). — Pentachlorresorcin [3]) wird, in Eisessig gelöst, durch Chlorkalk in *Trichloracetyltrichlorcrotonsäure*, $CCl_3 . CO . CCl : CH . CCl_2 . COOH$, übergeführt. Die Säure scheidet sich in Form ihres Calciumsalzes in feinen voluminösen Blättern ab, aus dem mit Salzsäure die freie Säure gewonnen wird. Dieselbe krystallisirt aus Benzin in derben, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 96° und ist in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser unlöslich. Der *Methylester ist flüssig*. Verdünnte Natronlauge und Sodalösung zersetzen die Säure schon in der Kälte, Wasser dagegen erst beim Erhitzen. Natronlauge bewirkt tiefgehende Zersetzung, wobei Chloroform neben einer öligen Säure auftritt. Bei der Einwirkung von Sodalösung wird nur wenig $CHCl_3$ gebildet, — als Hauptproduct entsteht eine ölige Säure, die sich beim Erhitzen zersetzt unter Bildung eines R-Pentenderivates, $C_5Cl_3HO_2$. Zur Spaltung der Trichloracetyltrichlorcrotonsäure mit Wasser löst man die Säure in Eisessig, setzt die 20fache Menge Wasser zu und leitet Wasserdampf ein. Im Destillat findet sich als Zersetzungsproduct das *Keton*, $CCl_3 . CO . CCl : CH . CCl_2H$, vor, das nach dem Trocknen im Vacuum destillirt wird. Es ist ein schweres, gelbliches, stark lichtbrechendes Oel von scharfem, campherähnlichem Geruch. Siedep. 122 bis 124° unter 18 bis 20 mm Druck. Mit Anilin und o-Phenylendiamin vereinigt sich das Keton zu öligen und schmierigen Producten. Alkali zersetzt

---

[1]) Ber. 26, II, 1711. — [2]) Ber. 26, 498—512. — [3]) Ber. 23, 3766.

das Keton schon in der Kälte unter Bildung von Chloroform und einer öligen Säure, die aber bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten wurde. Wenn man das Pentachlorresorcin in fein zerriebenem Zustande mit Chlorkalklösung übergiefst, so findet eine energische Reaction statt. Aus der Reactionsmasse scheidet sich nach einiger Zeit und auf Zusatz von HCl *Trichloracetyl-β-chloracrylsäure*, $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$, in weifsen, glänzenden Blättchen ab, die sich in Benzol und heifsem Wasser ziemlich leicht lösen. Schmelzp. 126°. Der *Methylester* bildet farblose Tafeln, Schmelzp. 71°. Dieselbe Säure läfst sich auch aus Trichloracetyltrichlorcrotonsäure und aus der Säure $C_6Cl_5H_3O_3$, die aus Pentachlorresorcin durch Aufnahme von Wasser entsteht, bei deren Behandlung mit verdünnter Chlorkalklösung erhalten. Alkali zersetzt die Trichloracetyl-β-chloracrylsäure in Chloroform und *Monochlormaleïnsäure*. Man löst zu diesem Zweck die Säure in 10 proc. Sodalösung, läfst 24 Stunden stehen, säuert darauf mit Salzsäure an und extrahirt mit Aether. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel erstarrt nach einiger Zeit über Schwefelsäure zu einer weifsen harten Masse, die aus Aether-Benzin in weifsen Krystallkrusten oder weifsen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt dieser Maleïnsäure ist nicht scharf, 95 bis 108°. Bei 180° verliert die Säure Wasser und geht in das ölige, unzersetzt flüchtige Anhydrid über. Von Salzen ist das saure *Kaliumsalz*, farblose Nadeln, und das *Baryumsalz*, weifse Krystallrinden, 2 Mol. Wasser enthaltend, dargestellt worden. *Einwirkung von Chlorkalk auf die aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren.* Durch Aufnahme von Wasser geht Hexachlorresorcin bei der Einwirkung von Natriumacetat in die Säure $CCl_2H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ über, die bei der Einwirkung von Chlorkalk in die Säure $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ übergeht[1]). Letztere Säure kann auch direct aus Hexachlorresorcin durch Einwirkung von Chlorkalk erhalten werden. Diese beiden Säuren verhalten sich nun gegen Chlorkalk nicht wie die aus Pentachlorresorcin erhaltenen Säuren $CCl_2H.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ und $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$, von denen die letztere allerdings auch aus der ersteren durch Einwirkung von Chlorkalk (s. oben) dargestellt werden kann. Aber während die Säure $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ durch Oxydation mit Chlorkalk in die Säure $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$ übergeht, ist die Säure CCl_3

[1]) Ber. 25, 2694.

$.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ gegen Chlorkalk sehr beständig. Bei Verwendung einer concentrirten Chlorkalklösung scheidet sich das schwer lösliche Kalksalz der Säure ab, weshalb man mit verdünnter Lösung arbeiten mufs. Hierbei findet Einwirkung statt, die je nach den Bedingungen verschieden ist. Die erwartete Säure $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ konnte nicht isolirt werden. Wirkt Chlorkalk ohne Zusatz von Essigsäure ein, so geht die Reaction über das Oxydationsproduct $C_5Cl_5HO_3$ hinaus, weil durch Zersetzung desselben *Chloroform* und *Dichlormaleïnsäure* entstehen: 1. $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH + H_2O + O = CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH + CO_2 + 2HCl$, 2. $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH + H_2O = CHCl_3 + COOH.CCl:CCl.COOH$. Wirkt dagegen Chlorkalk auf die in Eisessig gelöste Säure ein, so erhält man das *Perchlorketon*, $C_5Cl_8O.CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH + HClO = CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_3 + OH.COOH$. Das Keton C_5Cl_8O ist ein farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel von charakteristischem Geruch, Siedep. 158 bis 159° unter 25 mm Druck. *Ueberführung der Säure* $C_6Cl_7HO_3$ *aus Hexachlorresorcin in Perchloracetylacrylsäure*, $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$. Zu diesem Zwecke läfst man auf die Säure $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ Soda einwirken, säuert mit Salzsäure an, extrahirt das entstandene Product mit Aether und oxydirt vorsichtig mit Chlorkalklösung. Vermuthlich geht hier durch die Einwirkung der Soda eine Ueberführung der Gruppe $-CCl_2-$ in $-CO-$ voraus und diese δ-α-Diketonsäure wird dann zur genannten Acrylsäure oxydirt[1]). Dieselbe krystallisirt mit Wasser und schmilzt bei 50°, nach dem Trocknen bei 83 bis 84°. Alkali spaltet Chloroform ab. *Einwirkung von Chlorkalk auf die beiden aus Pentachlororcin entstehenden Säuren.* Die beiden aus Pentachlororcin dargestellten Säuren[2]), $CCl_2H.CO.CCl.C(CH_3).CCl_2.COOH$ und $CCl_3.CO.CCl.C(CH_3).CCl_2.COOH$, lassen sich leicht mit Chlorkalk zur *Trichloracetylchlormethylacrylsäure*, $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).COOH$, oxydiren. Die erstere Säure geht dabei zunächst in die zweite Säure über. Letztere Säure wird alsdann zu dem Acrylsäurederivat oxydirt, wenn man sie entweder längere Zeit mit verdünnter Chlorkalklösung in Berührung läfst oder besser, wenn man sie zunächst mit kohlensaurem Natron behandelt und dann auf die so entstehende Verbindung Chlorkalk einwirken läfst. Vergl. vorstehend. Die Trichloracetylchlormethylacrylsäure krystallisirt aus Benzin-

---

[1]) Vgl. Ber. 25, 2228. — [2]) Vgl. nachst. Ref.

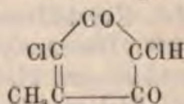
Benzol in farblosen Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 135°. Der Methylester konnte weder mit Hülfe von Salzsäure noch Schwefelsäure erhalten werden. Natronlauge spaltet die Säure in *Chloroform* und *Chlorcitraconsäure*, $COOH.CCl:C(CH_3).COOH$. Letztere wurde in Form ihres Anhydrides erhalten, das aus Benzin in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt vom Schmelzp. 101 bis 102°. *K.*

Th. Zincke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole [1]). — Bei der Einwirkung von Chlor auf Orcin, das in Chloroform oder Eisessig gelöst ist, entsteht *Pentachlororcin*, 1-3-5-Diketomethylpentachlor-R-hexen $\begin{matrix} CCl_2.CO.CCl \\ | \qquad\quad \| \\ CO.CCl_2.C.CH_3 \end{matrix}$. Dasselbe bildet grofse, wasserhelle Prismen. Schmelzp. 120,5°. Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt es sich unter Bildung einer öligen Verbindung. Phosphorpentachlorid wirkt erst bei einer Temperatur von 230° ein, wobei man ein Gemenge von Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, und Heptachlortoluol, $C_6Cl_5.CHCl_2$, erhält. Durch Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor oder bequemer mit Zinnchlorür geht das Pentachlororcin in *Trichlororcin*, $C_6Cl_3(OH)_2.CH_3$, über. Dasselbe tritt auch als Zwischenproduct bei der Darstellung des Pentachlororcins auf. Um es auf diese Weise zu erhalten, leitet man in eine kalt gehaltene Lösung von Orcin in 10 Thln. Eisessig so lange Chlor ein, bis eine reichliche Menge von Krystallen sich ausgeschieden hat und die anfangs dunkle Flüssigkeit anfängt, gelb zu werden. Nach einiger Zeit wird die Krystallmasse abgesaugt. Das Trichlororcin krystallisirt aus heifsem Wasser oder heifser, verdünnter Essigsäure in feinen, weifsen Nadeln mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 127°. Die *Acetylverbindung* schmilzt bei 130 bis 131°. Das Pentachlororcin wird von Wasser langsam, rascher von Natriumacetat in *Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure*, $CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$, übergeführt, die aus Benzol in grofsen, wasserhellen Prismen krystallisirt. Schmelzp. 115°. Der *Methylester*, der am besten mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellt wird, krystallisirt aus Benzin in farblosen, dicken Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 113°. Das *Amid* der Säure wird erhalten, wenn man Pentachlororcin in 10 Thln. Benzol löst und unter guter Kühlung mit trockenem Ammoniak behandelt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird nach dem Trocknen und Waschen mit Wasser aus 50proc. Essigsäure umkrystallisirt.

---

[1]) Ber. 26, 311—324.

Es bildet weifse, filzige Nadeln vom Schmelzp. 175° und zeigt schwach saure Eigenschaften, es löst sich in Natriumcarbonat unverändert auf, aber in die freie Säure konnte es nicht zurückverwandelt werden. Die oben genannte Crotonsäure erleidet beim Erhitzen mit Wasser oder in Berührung mit Basen Zersetzung, in Folge dessen konnten auch keine Salze dargestellt werden. *Zersetzung der Säure mit Wasser.* Beim Kochen mit Wasser wird Kohlensäure frei und mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes, stark riechendes Oel über, das nach dem Trocknen bei 150 bis 160° unter 23 mm Druck destillirt. Nach den analytischen Resultaten scheint das Oel aus einem Gemenge der Ketone $C_6Cl_5H_5O$ und $C_6Cl_3H_5O_2$ zu bestehen. *Einwirkung von Natriumcarbonat auf die oben genannte Crotonsäure*, $C_7Cl_5H_5O_3$. Hierbei entstehen zwei Verbindungen, eine indifferente von der Zusammensetzung $C_6Cl_3H_3O_2$, und eine saure, die leicht unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure in ein R-Pentenderivat übergeht. Man übergiefst die Säure, etwa 5 g, mit Wasser, fügt Eis und so viel Sodalösung zu, bis die anfangs verschwindende alkalische Reaction erhalten bleibt, wozu etwas mehr als 3 Aeq. Soda verbraucht werden. Die ausgeschiedenen Flocken werden aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Die Flüssigkeit dagegen säuert man mit Salzsäure an, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Der Rückstand der ätherischen Lösung ist eine ölige Säure, die auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis die Entwickelung von Kohlensäure und Salzsäure aufhört. Die Masse wird dann mit Wasserdampf destillirt und das Destillat aus Benzin umkrystallisirt. Das *Methyldichlor-m-diketo-R-penten*,



bildet weifse, glänzende Blättchen oder dünne Tafeln, Schmelzp. 80°. Die indifferente Verbindung $C_6Cl_3H_3O$ bildet kleine, farblose Prismen, Schmelzp. 182 bis 183°. Durch Einwirkung von Chlorkalk auf das Pentachlororcin wird *Trichloracetyl-trichlormethylcrotonsäure*, $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . CCl_2COOH$, erhalten. Zur Darstellung derselben kann man auch vom Orcin ausgehen, indem man dasselbe in Eisessig löst und langsam Chlorkalklösung zufügt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kalksalz der Säure ab, man zersetzt dasselbe mittelst Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedene Säure nach dem Trocknen aus Benzol um. Die Säure bildet farblose, durchsichtige, prismatische

Krystalle vom Schmelzp. 140,5°. Bei stärkerem Erhitzen spaltet die Säure Kohlensäure und Salzsäure ab, eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Wasser statt. Der *Methylester* der Säure, mit Hülfe von Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in weifsen Nadeln, Schmelzp. 93,5°. *Einwirkung von Alkali auf die Säure.* Ueberschüssiges Alkali zersetzt die Säure unter Abspaltung von Chloroform und unter Bildung einer in Wasser löslichen, durch Aether der sauren wässerigen Lösung entziehbaren Säure, die aber bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte. In überschüssiger Soda löst sich die Säure auf, wobei sich nur sehr wenig, unter Umständen gar kein Chloroform abscheidet, die Säure aber doch Zersetzung erleidet und zwar wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie die Säure $C_7Cl_5H_5O_3$. *Einwirkung von Ammoniak auf die Säure* $C_7Cl_6H_4O_3$. Wenn man die Säure in essigsaurem Natron löst und verdünntes Ammoniak zufügt, dann fällt eine stickstoffhaltige Substanz von der Zusammensetzung $C_5Cl_3(CH_3)NHO$ aus. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 187,5°, die von concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung gelöst werden. Dieses Ammoniakderivat hat schwach saure Eigenschaften, denn es giebt ein in schönen, glänzenden Blättern krystallisirendes Natriumsalz, das aber durch viel Wasser zersetzt wird. *K.*

Th. Zincke und O. Fuchs. Umwandlung der Ketochloride des Resorcins und Orcins in R-Pentenderivate[1]). — Die Ketochloride des Resorcins und des Orcins können mit Hülfe der aus ihnen erhältlichen gechlorten δ-Ketonsäuren in Chlorderivate des m-Diketo-R-pentens, $C_5H_4O_2$, übergeführt werden. Von diesen Säuren sind folgende bekannt:

Aus Pentachlorresorcin	$CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$	I
	$CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$	II
Aus Hexachlorresorcin	$CH.Cl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ . . .	III
	$CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$	IV
Aus Pentachlororcin	$CHCl_2.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ . .	V
	$CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ . . .	VI
Aus Heptachlorresorcin	$CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$ . . .	VII

Die Darstellung der Pentenderivate gelingt am besten mit Hülfe von Schwefelsäure. Man erhitzt 1 Thl. Säure mit 10 bis 15 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei einer bestimmten Temperatur,

[1]) Ber. 26, 513—521.

die aber nicht für alle Säuren gleich ist, bis Gasentwickelung eintritt. Man erhält so lange die Temperatur constant, bis die Säure in Lösung gegangen ist und die Gasentwickelung aufhört. Alsdann wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, mit Wasserdampf destillirt und das erhaltene Product umkrystallisirt. Eine zweite Methode zur Umwandlung der Säuren mit Natriumcarbonat liefert weniger gute Resultate. Hierbei setzt man 3 Aequivalente Soda allmählich zur Säure und macht eventuell schwach alkalisch, nach einiger Zeit säuert man mit Salzsäure an und extrahirt wiederholt mit Aether. Die ätherischen Lösungen hinterlassen ein dickes, saures Oel, das durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt und dann mit Wasserdampf destillirt wird.

Dichlordiketo-R-penten, $\begin{matrix} CCl.CO \\ \ddot{C}H.CO \end{matrix}\!\!>CHCl$, entsteht aus der Säure I nach beiden Methoden. Die Einwirkung der Schwefelsäure beginnt in gelinder Wärme und ist bei 90 bis 95° beendigt. Das Diketon krystallisirt aus Benzin in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp. 89°. Es ist sublimirbar und löst sich in Natronlauge mit bräunlicher Farbe. Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das in Essigsäure gelöste Penten entsteht Trichloracetyl-β-chloracrylsäure. Nach kurzem Erwärmen des Diketons mit o-Phenylendiamin in alkoholischer Flüssigkeit erhält man auf Zusatz von Wasser einen dicken, gelben, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirt, die bei 160° anfangen zu schmelzen und bei 170° unter Aufschäumen Zersetzung erleidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure erhält man wieder die gelbe Modification in gelben Nädelchen, die, zuvor roth werdend, bei 160 bis 165° unter Zersetzung schmelzen. Beide Modificationen geben mit Natronlauge ein gelbes, schwer lösliches Natronsalz. Die Verbindung bildet sich nach folgender Gleichung: $C_5Cl_2H_2O_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_5ClH_2ON_2HC_6H_4 + H_2O + HCl$. Es scheinen von den dargestellten Diketonen nur diejenigen befähigt zu sein, mit o-Phenylendiamin zu reagiren, die die Gruppe –CO.CHCl– enthalten. *Asymmetrisches Trichlordiketo-R-penten*, $\begin{matrix} CCl.CO \\ \ddot{C}H.CO \end{matrix}\!\!>CCl_2$, entsteht aus Säure II. nach beiden Methoden. Die Einwirkung der Schwefelsäure tritt erst bei 140 bis 145° ein. Das Diketon krystallisirt aus Benzin in wasserhellen, derben Nadeln, Schmelzp. 69°. Natronlauge wirkt zersetzend und mit o-Phenylendiamin erhält man nur harzige Pro-

ducte. *Symmetrisches Trichlordiketo-R-penten*, $\begin{matrix} CCl.CO \\ \ddot{} \\ CCl.CO \end{matrix}\!\!>\!CHCl$, ist dem vorhergehenden Penten isomer und entsteht aus der Säure III. nur unter Mitwirkung von Schwefelsäure bei der Temperatur von 130 bis 135°. Es krystallisirt aus Benzin in farblosen Nadeln, Schmelzp. 49 bis 50°. Mit o-Phenylendiamin verbindet es sich zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, Schmelzp. 190 bis 195°. *Tetrachlordiketo-R-penten*, $\begin{matrix} CCl.CO \\ \ddot{} \\ CCl.CO \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$, entsteht aus der Säure VII. schon beim einfachen Erhitzen mit Wasser und ferner aus Säure IV. mit Hülfe von Schwefelsäure. Die Reaction findet bei 140 bis 150° statt. Das Diketon schmilzt bei 76° und liefert mit o-Phenylendiamin nur harzige Producte. *Dichlordiketomethyl-R-penten*, $\begin{matrix} C\,Cl.CO \\ \ddot{} \\ C(CH_3).CO \end{matrix}\!\!>\!CHCl$, entsteht aus der Säure V. sowohl mit Hülfe von Schwefelsäure, die bei 90 bis 95° einwirkt, als auch mit Hülfe von Soda, wobei als Nebenproduct noch eine Verbindung, $C_5Cl_3(CH_3).O$, auftritt. Das Diketon bildet dünne, farblose Tafeln, Schmelzp. 81°, und liefert mit o-Phenylendiamin eine in feinen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 186°. *Trichlordiketomethyl-R-penten*, $\begin{matrix} C\,Cl.CO \\ \ddot{} \\ C(CH_3).CO \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$, entsteht aus der Säure VI. nach beiden Methoden. Die Wirkung der Schwefelsäure findet bei 100° statt. Das Diketon krystallisirt aus Benzol in farblosen, derben Nadeln oder Säulen vom Schmelzp. 64 bis 65°. Mit Phenylendiamin bildet es harzige Producte. In dem Verhalten gegen Soda macht nur die Säure III. eine Ausnahme, da bei dieser Reaction nicht ein Pentenderivat, sondern *Perchlorketoinden*, $C_6Cl_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CCl \end{matrix}\!\geqslant\!C.Cl$, entsteht. Letzteres fällt aus der Lösung der Säure in Soda nach einiger Zeit aus und wird zunächst mit wenig Alkohol digerirt behufs Entfernung von Harz und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält dann gelbe Blättchen vom Schmelzp. 148°. Das *Anilid* dieser Verbindung schmilzt bei 237° und geht bei der Behandlung mit Schwefelsäure in die Oxyverbindung $C_9Cl_5(OH).O$ über. *K.*

V. Villiger. Zur krystallographischen Kenntnifs des p-Diketohexamethylens [1]). — Krystallsystem: Monosymmetrisch. Im Uebrigen mufs auf das Original verwiesen werden. *K.*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. [4] 21, 352.

Th. Zincke und O. Fuchs[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Imidoderivate gechlorter Diketo-R-pentene.* Sie erhielten dieselben durch Einwirkung von Ammoniak auf die früher von ihnen[2]) aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins gewonnenen gechlorten δ-Ketonsäuren, indem sie das Ammoniak entweder auf die freie oder auf die vorher in essigsaurem Natrium gelöste Säure einwirken liefsen. Im ersteren Falle wurde die Säure gut in Wasser vertheilt, langsam, unter guter Kühlung mit Eis, so lange verdünntes Ammoniak zugefügt, bis dasselbe vorwaltet, dann Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugesetzt und das ausgeschiedene Product aus Alkohol umkrystallisirt. Im anderen Falle wurde die Säure in einer 10 procentigen Natriumacetatlösung im Ueberschufs gelöst, und die mit Eis gekühlte Lösung langsam mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis die Lösung bleibend alkalisch reagirte. Sie erhielten auf diese Weise aus der Säure $CCl_2H-CO-CCl=CH-CCl_2-COOH$ das *Dichlorimidoketo-R-penten*, [CCl–CO][CH–C(NH)CClH], in langen, weifsen, verfilzten, bei 174° schmelzenden, aber schon bei niederer Temperatur sublimirenden, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslichen Nadeln. Es bildet ein leicht lösliches *Natriumsalz* und wird durch Einleiten von Chlor in seine Chloroformlösung in das *Imidchlorid*, $CCl_2H-CO-CCl=CH-C(NH)Cl$, übergeführt, welches in farblosen, bei 130° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser, Salzsäure und Sodalösung nicht löslichen Prismen krystallisirt und durch Lösen in Natronlauge, Ansäuern mit Salzsäure und Extrahiren der Lösung mit Aether in das farblose, schöne Prismen oder dicke, concentrisch gruppirte Nadeln darstellende *Amid*, $CCl_2H-CO-CCl=CH-CONH_2$, umgewandelt wird, welches bei 167 bis 168° schmilzt, in Alkohol und Eisessig ziemlich, in Aether und Benzol weniger leicht, in Wasser und Salzsäure so gut wie nicht löslich ist und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° in die entsprechende *Säure* $CCl_2H-CO-CCl-CH-COOH$ übergeht, die in schönen, farblosen, bei 106 bis 107° schmelzenden Tafeln erhalten wird. Das durch Behandeln des Imidchlorids mit alkoholischem Ammoniak gewonnene *Amidin*, $CCl_2H-CO-CCl=CH-C(NH)NH_2$, krystallisirt aus Benzol-Benzin in farblosen, concentrisch gruppirten, bei 143 bis 144° schmelzenden, in Aether und Benzol ziemlich, in Alkohol

---

[1]) Ber. 26, 1666—1681. — [2]) Siehe vorstehende Referate.

und Eisessig leichter, in Benzin fast nicht löslichen Nadeln und besitzt basische Eigenschaften. Das aus der Säure CCl_3 $-CO-CCl{=}CH-CCl_2-COOH$ dargestellte *Trichlorimidoketo-R-penten*, $[CCl-CO][CH-C(NH)CCl_2]$, bildet lange, weiſse, verfilzte, bei 207° schmelzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, in der Hitze ziemlich lösliche Nadeln. Das in Wasser leicht lösliche *Natriumsalz* krystallisirt in langen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Imidoketon in die Dichloracetyl-β-chloracrylsäure über, beim Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung verwandelt es sich in das *Imidchlorid*, $CCl_3-CO-CCl{=}CH-C(NH)Cl$. Dasselbe wird, aus Benzol-Benzin krystallisirt, in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen oder Tafeln erhalten, schmilzt bei 141 bis 142°, ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht, in Benzin schwerer, in Wasser und Natriumcarbonat nicht löslich, und wird durch Lösen in Natronlauge und sofortiges Ansäuern der Lösung in das *Amid*, CCl_3 $-CO-CCl{=}CH-CONH_2$, umgewandelt, welches aus heiſser, verdünnter Essigsäure in breiten Spieſsen, aus Benzol-Benzin in gut ausgebildeten, groſsen, farblosen Prismen krystallisirt, bei 107 bis 108° schmilzt, sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie auch in heiſsem Wasser und heiſser, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löst und beim mehrstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° in die schon früher (l. c.) beschriebene, schöne, glänzende, bei 126° schmelzende Blättchen darstellende Trichloracetyl-β-chloracrylsäure, CCl_3-CO $-CCl{=}CH-COOH$, übergeht. Die Darstellung des *Tetrachlorimidoketo-R-pentens*, $[CCl-CO][CCl-C(NH)CCl_2]$, durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säure $CCl_3-CO-CCl{=}CCl-CCl_2$ $-COOH$ gelingt weniger gut, wie die der beiden chlorärmeren Imidoketone, da sich hier neben dem Imidoketon unter Abspaltung von Chloroform noch eine saure Verbindung von der Formel $C_5Cl_4O_2NH$ bildet, welche wahrscheinlich das Imid der aus der angewandten Säure nach folgender Gleichung, $CCl_3-CO-CCl$ $=CCl-CCl_2-COOH + NH_3 = NH_2-CO-CCl{=}CCl-CCl_2-COOH$ $+ CCl_3H$, entstandenen Perchlorglutaconsäure ist. Das Tetrachlorimidoketo-R-penten wird daher besser durch Erhitzen des *Amids*, $CCl_2H-Cl-CCl{=}CCl-CONH_2$, mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen, es bildet lange, farblose, filzige, bei 203° schmelzende, in Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht, in der

Kälte weniger lösliche Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht es in die Dichloracetyl-α-β-dichloracrylsäure, $CCl_2H-CO-CCl=CCl-COOH$, über und bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung giebt es eine gut charakterisirte, wahrscheinlich das Amidopentamethylen darstellende Base. In Eisessiglösung mit Chlor behandelt, verwandelt es sich in das entweder concentrisch gruppirte Prismen oder warzenförmige, aus kleinen, derben Nadeln bestehende Aggregate darstellende, bei 111° schmelzende, in Wasser nicht, in den übrigen Lösungsmitteln leicht lösliche *Imidchlorid*, $CCl_3-CO-CCl=CCl-C(NH)Cl$, welches beim Lösen in verdünnter Natronlauge und Ansäuern in das schon von Zincke und von Lohr[1]) beschriebene *Amid* $CCl_3-CO-CCl=CCl-CONH_2$ übergeht. Dasselbe krystallisirt aus Benzol-Benzin in farblosen, rasch verwitternden, bei 145 bis 146° schmelzenden Nadeln und wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° in die ebenfalls schon von Zincke und von Lohr (l. c.) beschriebene zugehörige Säure umgewandelt, welche perlmutterglänzende, weifse, im wasserhaltigen Zustande bei 51 bis 52°, im wasserfreien Zustande bei 85 bis 86° schmelzende Blättchen bildet. Das schon von Zincke und von der Linde[2]) aus der Säure $CCl_3-CO-CCl=C(CH_3)-CCl_2-COOH$ gewonnene *Trichlorimidoketo-R-penten*, $[CCl-CO][C(CH_3)-C(NH)CCl_2]$, schmilzt bei 187,5° und geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in die Dichloracetylchlormethacrylsäure, $CCl_2H-CCl=C(CH_3)-COOH$, über. Durch Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung wird es in das in harten, aus schönen, farblosen Krystallen bestehenden Krusten oder auch in gut ausgebildeten, grofsen Prismen krystallisirende *Imidchlorid*, $CCl_3-CO-Cl=C(CH_3)-C(NH)Cl$, übergeführt, welches bei 110° schmilzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich ist und beim Lösen mit Natronlauge und sofortigem Ansäuern in das *Amid*, $CCl_3-CO-CCl=C(CH_3)-CONH_2$, übergeht. Dasselbe bildet weifse, concentrisch gruppirte Nadeln oder lange Blättchen, schmilzt bei 117 bis 118°, löst sich nicht in Wasser und Natriumacetat, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° die zugehörige, aus Benzin in kleinen Nädelchen krystallisirende *Säure* $CCl_3-CO-CCl=C(CH_3)-COOH$. Die aus dem Imidoketon $CCl_2-CO-CCl=CH-C=NH$ durch Erhitzen mit

[1]) JB. f. 1892, S. 1580; Ber 25, 2230. — [2]) Ber. 26, 323.

concentrirter Salzsäure auf 100° entstehende *Dichloracetyl-β-chlor-acrylsäure*, $CCl_2H-CO-CCl=CH-COOH$, bildet, aus Benzol-Benzin krystallisirt, concentrisch gruppirte Prismen oder Tafeln, schmilzt bei 106 bis 107°, ist in Wasser, Eisessig, Aether und Benzol ziemlich, in Benzin weniger löslich und wird durch Behandeln mit unterchloriger Säure leicht in die perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 126° darstellende *Trichlorverbindung*, $CCl_3-CO-CCl=CH-COOH$, übergeführt. Die zuerst durch Erhitzen des Imidoketons, $CCl_2-CO-CCl=CCl-C=NH$ (Ring), mit concentrirter Salzsäure auf 150° dargestellte *Dichloracetyldichlor-acrylsäure*, $CCl_2H-CO-CCl=CCl-COOH$, erscheint in schönen, farblosen, bei 71° schmelzenden, in Wasser schwer, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslichen Prismen und wird durch unterchlorige Säure in die perlmutterglänzende Blättchen bildende *Trichlor-verbindung*, $CCl_3-CO-CCl=CCl-COOH$, umgewandelt, die, aus Wasser krystallisirt, bei 52 bis 53°, aus Benzin umkrystallisirt, bei 85 bis 86° schmilzt. Die endlich durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen des Imidoketons, $CCl_2-CO-CCl-C(CH_3)-C=NH$ (Ring), mit concentrirter Salzsäure auf 100° gewonnene *Dichloracetylchlor-methacrylsäure*, $CCl_2H-CO-CCl-C(CH_3)-COOH$, krystallisirt aus Benzol-Benzin in farblosen, derben, glänzenden Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 105 bis 106°, ist in heifsem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser und wässeriger Salzsäure weniger, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich und läfst sich durch Lösen in verdünnter Chlorkalklösung und Ansäuern mit Salzsäure sehr leicht in die schöne, glänzende, bei 135° schmelzende Blättchen darstellende, chlorreichere *Säure* $CCl_3-CO-CCl=C(CH_3)-COOH$ überführen. *Wt.*

Zuckerarten.

E. Stone. Der Gebrauch der Bezeichnung „Kohlenhydrate“ [1]). — Der Verfasser definirt die Kohlenhydrate als eine Reihe von Aldehyden oder Ketonalkoholen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_n$ [2]) mit folgenden gemeinsamen Eigenschaften: Süfser Geschmack, optische Activität, Reductionsvermögen gegen alkalische

[1]) Chem. Centr. 64, I, 881 (Auszug), nach Science 21, 149—150. — [2]) Zuckerarten, wie die Rhamnose, Fucose $C_6H_{12}O_5$ und ähnliche fallen nicht unter diese Formel.

Metalllösungen, Fähigkeit mit Phenylhydrazin eigenthümliche krystallinische Verbindungen zu bilden. Die Disaccharide sind Anhydride oder Aether der Hexosen und müssen als Derivate derselben zu den Kohlenhydraten gerechnet werden. Dagegen gehören die Cellulosen nicht dazu. Ob der Verfasser auch Stärke, Inulin, Dextrine von den Kohlenhydraten ausschliefsen will, ist aus dem vorliegenden Auszuge nicht ersichtlich. *O. H.*

Herzfeld und Wolff. Neue Verbindungen der Zuckerarten [1]). — Wie Phenylhydrazin, so verbindet sich auch das Amidoguanidin mit einigen Zuckerarten. Bringt man concentrirte Lösungen von Glucose und Amidoguanidinnitrat zusammen, oder schmilzt man beide Stoffe bei 140° zusammen und krystallisirt aus Alkohol um, so erhält man die Verbindung $C_6H_{12}O_6 + CN_4H_6HNO_3$ (sie enthält vielleicht 1 Mol. Wasser weniger) in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 180°. Sie löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -9{,}4^0$. Die analoge Verbindung mit dem chlorwasserstoffsauren Salz krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 162°, löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol und dreht $[\alpha]_D = -8{,}94^0$. Die Verbindung mit dem Sulfat krystallisirt in dünnen viereckigen Täfelchen und ist schwächer linksdrehend. *O. H.*

Ed. Donath. Notiz über die Reaction einiger Zuckerarten gegen Boraxlösung [2]). — Versetzt man eine mit Lackmus gebläute Boraxlösung mit Glycerin, so tritt sofort Rothfärbung ein; analog wird die durch Phenolphtaleïn roth gefärbte Lösung durch Glycerin entfärbt. Durch Erwärmen der Lösung wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt, um dann beim Erkalten wieder zu verschwinden. Dieser vom Verfasser „*thermostrophe Reaction*" genannte Farbenumschlag erfolgt auch bei den verschiedensten Zuckerarten. Es wurden in dieser Richtung geprüft: Saccharose, Dextrose, Lävulose, Maltose, Lactose, Raffinose und Mannit; also Zuckerarten, welche nach ihrer Constitution den verschiedensten Gruppen angehören. Die Reaction gelingt jedoch nur in ziemlich concentrirten Lösungen und scheint zur Titration der Zuckerarten nicht geeignet. Auch das optische Verhalten mancher Zuckerarten wird bekanntlich durch Boraxlösung beeinflufst. Im Zusammenhange mit den Anschauungen über die Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und chemischer Constitution ist demnach mit Bestimmtheit anzunehmen, dafs zwischen Borax und

---

[1]) Chemikerzeit. **17**, Repert. 234 (Auszug); Chem. Centr. **64**, II, 645 (Auszug); Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1893, S. 743—745. — [2]) Chemikerzeit. **17**, 1826.

Zucker in wässeriger Lösung eine chemische Umlagerung unter Bildung eines neuen Körpers erfolgt. *Mt.*

G. de Chalmot. Soluble pentoses in plants [1]). — Untersuchungen über die Bildung und das Vorkommen von *Pentosen in den Pflanzen* ergaben Folgendes: In den Pflanzen finden sich allgemein Substanzen (Pentosane), welche Pentosen liefern. Die bekannten natürlichen Pentosen gehören zur l-Reihe, die natürlichen Hexosen zur d-Reihe. Die Pflanzen erzeugen durch Assimilation Hexosen und Pentosen und vermögen d-Verbindungen in l-Verbindungen umzuwandeln. Nach der Theorie von Baeyer ist es nicht unwahrscheinlich, dafs Hexosen und Pentosen entstehen. In allen untersuchten Objecten wurden Furfurol liefernde Substanzen nachgewiesen. Mit einer colorimetrischen Methode, welche auf der Farbenreaction zwischen Furfurol und Anilin in essigsaurer Lösung beruht, wurde das Furfurol quantitativ bestimmt, es wurde nachgewiesen, dafs Hexosen nur Spuren von Furfurol bilden, und dafs daher aus den gefundenen gröfseren Furfurolmengen auf die Anwesenheit löslicher Pentosen zu schliefsen ist. Untersucht wurden Blätter und farblose Rinden; sie enthalten viel weniger lösliche Pentosen als Hexosen. Der geringe Pentosengehalt wird durch den Tod der Blätter nicht verringert. Die Eichenblätter enthielten Abends etwas mehr von löslichen Pentosen als Morgens; daraus wird die Hypothese abgeleitet, dafs die Pentosen, direct nach ihrer Entstehung durch die Assimilation, in beständigere Verbindungen umgewandelt werden. *Ld.*

G. de Chalmot. Are pentoses formed by the assimilation process? [2]). — Aus den zur Lösung dieser Frage angestellten Versuchen geht hervor, dafs *Pentosen* durch den Assimilationsprocefs nicht entstehen. *Ld.*

W. E. Stone u. W. H. Test. Bemerkungen über Xylose [3]). — Die Abfalllaugen, welche beim Kochen von Stroh mit Kalkmilch zum Zwecke der Fabrikation von Strohpapier erhalten werden, sind ein passendes Ausgangsmaterial für die *Gewinnung von Xylose.* Die geklärte, gelbbraune Lauge hat ein spec. Gew. von 1,215 und hinterläfst beim Eindampfen 3,95 Proc. Trockenrückstand, wovon 30,77 Proc. unverbrennlich sind. Durch Ansäuern der auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampften Lauge mit Salzsäure und Fällen mit dem $1^1/_2$ fachen Volum Alkohol wird amorphes *Xylan* ausgeschieden. Die Menge des-

[1]) Amer. Chem. J. 15, 21—38. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 618—624. — [3]) Amer. Chem. J. 15, 195—197.

selben betrug etwa 1 Proc. der verwendeten Lauge; trotz wiederholter Auflösung in Wasser und Ausfällung mit Alkohol enthielt es noch 8,6 Proc. Asche. Bei der Destillation mit Salzsäure liefert es etwa 46 Proc. Furfurol. Versuche, die Hydrolyse des Xylans mit minimalen Säuremengen zu bewirken [1]), führten nicht zum Ziele. Bei der gewöhnlichen Inversion mit dem 8 fachen Gewicht 2 proc. Schwefelsäure wurden ungefähr 11 Proc. des Xylans oder 0,1 Proc. der angewandten Lauge als krystallisirte Xylose erhalten. Diese wurde durch ihr Drehungsvermögen und das bei 158° schmelzende, linksdrehende Osazon identificirt [2]). Auch durch directe Inversion der Abfalllauge wurde Xylose bereitet. Die Multirotation [3]) der Xylose ist sehr bedeutend und nimmt anfangs schnell ab. 4 Minuten nach dem Zusammenbringen des Zuckers mit Wasser betrug die Drehung $[\alpha]_D = 71,65^0$, nach 3 Stunden $18,95^0$; von da an sank sie langsam, bis nach 9 Stunden der Endwerth $18,4^0$ erreicht war. *O. H.*

W. E. Stone u. W. H. Test. Die Kohlenhydrate der Frucht des Kentucky'schen Kaffeenufsbaumes (Gymnocladus canadensis [4]). — Die Frucht dieses mit Ceratonia siliqua nahe verwandten Baumes ist eine lederartige Hülse; sie enthält 2 bis 6 braune, harte Samen, welche in einem gummiartigen Marke liegen. Aus 40 Hülsen wurden 1300 g frisches Gummi gewonnen, welches 52 Proc. Wasser enthielt. Durch Ausziehen mit heifsem 78 proc. Alkohol wurden die Zuckerarten von den unlöslichen Bestandtheilen getrennt. Es wurden etwa 15 Proc. der Trockensubstanz an *Rohrzucker* und ungefähr ebenso viel *Glucose* gefunden; letztere wurde durch ihr Osazon erkannt. [Da eine Angabe des Drehungsvermögens fehlt, ist nicht ausgeschlossen, dafs die unkrystallisirbare Glucose Invertzucker war.] Die unlöslichen Bestandtheile wurden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysirt, wonach ein unaufgeschlossener, celluloseähnlicher Theil zurückblieb. Die Lösung enthielt *Dextrose* und eine *Pentose*, wahrscheinlich *Arabinose*. Verfasser nehmen an, dafs beide Zuckerarten aus derselben Verbindung, welche sie *Glucoaraban* [5]) nennen, durch Hydrolyse entstanden seien. Galactose oder Galactan, sowie Stärke sind in dem Marke nicht enthalten. *O. H.*

W. E. Stone. Die Acetyl- und Benzoylderivate der Pentosen [6]). — Durch Erhitzen von Xylose aus Stroh ($[\alpha]_D = 18,5^0$)

---

[1]) Vgl. Wohl, JB. f. 1890, S. 2144. — [2]) JB. f. 1890, S. 2137, 2139, 2535. — [3]) JB. f. 1890, S. 403. — [4]) Amer. Chem. J. 15, 660—663. — [5]) Vgl. Stone, JB. f. 1890, S. 2139; E. Schulze, Chem. Centr. 63, I, 700. — [6]) Amer. Chem. J. 15, 653—656.

mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflufskühler auf 105° wurde *Tetracetylxylose*, $C_5H_6O_5(C_2H_3O)_4$, erhalten. Die Verbindung krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln; sie schmeckt bitter und schmilzt ohne Zersetzung bei 123,5 bis 124,5°. Sie löst sich leicht in Aether und Benzol, gar nicht in kaltem, leicht in heifsem Wasser, sowie in warmem Alkohol. Die alkoholische Lösung hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -25,43^0$ ohne Multirotation. Auf Fehling'sche Lösung wirkt die Acetylxylose erst nach längerem Kochen ein. — *Tetracetylarabinose*, $C_5H_6O_5(C_2H_3O)_4$, auf die gleiche Art bereitet, krystallisirte nicht; sie blieb als blafsgelber, dicker, bitter schmeckender Syrup zurück, welcher in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrte und dann bei —7,6° schmolz. Das Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D = +26,39^0$. In Wasser löst sie sich erst beim Erhitzen auf und scheint dabei zersetzt zu werden; Fehling'sche Lösung reducirt sie nach kurzem Erhitzen. — *Benzoylderivate* von Xylose und Arabinose konnten nach der Baumann'schen Methode in einheitlicher Form nicht gewonnen werden. Das aus Xylose erhaltene krystallinische Product schmolz bei 164 bis 165°, das amorphe, flockige Arabinosederivat bei 68 bis 69°. Beide waren geruch- und geschmacklos und ohne Wirkung auf kochende Fehling'sche Lösung. Nach den Resultaten der Analyse waren beide Producte Gemenge verschiedener Benzoylderivate. *O. H.*

R. W. Bauer. Ueber eine aus Aepfelpektin entstehende Zuckerart [1]). — Aepfelzellsaftpektin lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine rechtsdrehende Flüssigkeit. Nach Entfernung der Schwefelsäure wurde $[\alpha]_D = +18,77^0$ gefunden; mit essigsaurem Phenylhydrazin entstand ein Osazon vom Schmelzpunkt 170°. Aus diesen Befunden wird auf die Gegenwart von Xylose in der Flüssigkeit und von Xylan im Aepfelzellsaftpektin geschlossen. *O. H.*

Hans Sanda. Ueber Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat [2]). — Bei mehrwöchentlicher Einwirkung von Kalkhydrat auf Galactose in der Kälte erhielt Verfasser etwa 14 Proc. Metasaccharin vom angewandten Zucker. Das von Milchsäure befreite Filtrat des metasaccharinsauren Kalkes gab ein nur schwer zur Krystallisation zu bringendes, anscheinend einheitliches Barytsalz der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Ba . 4H_2O$. Bei der Zersetzung desselben

[1]) Landw. Vers.-Stat. **43**, 191. — [2]) Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 427; Diss., N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **31**, 27—35.

mit Säuren schied sich dagegen gut krystallisirendes Metasaccharin neben einem neuen schlecht krystallisirenden Producte ab. Aus dem Gemenge liefs sich durch Ueberführung in die Kalksalze der metasaccharinsaure Kalk abscheiden; der Rest konnte weder in Form des Kalksalzes noch nach Zerlegung desselben durch Oxalsäure krystallisirt erhalten werden. Das Baryumsalz krystallisirt und ist dem der Metasaccharinsäure sehr ähnlich. Bei der Zerlegung durch Säuren spaltet sofort Wasser ab, und es entsteht ein dem Metasaccharin isomeres Lacton, das der Verfasser als Parasaccharin bezeichnet. Das specifische Drehvermögen desselben ist $[\alpha]_D = -26,13^0$, während das des Metasaccharins $= -27,7^0$ ist. Die Salze des Parasaccharins konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Um zu prüfen, ob das Parasaccharin dem Metasaccharin stereoisomer sei, wurde die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, die mit Metasaccharin Caprolacton giebt, auf Parasaccharin untersucht. Es entstand α-Aethylbutyrolacton; Siedepunkt 217,5°. Das Parasaccharin mufs also eine andere Kohlenstoffkette besitzen als die bekannten Saccharine. Da es ferner bei der Oxydation mit Silberoxyd keine Essigsäure, sondern Glycolsäure liefert, mufs es die Constitution 1-2-4-5-Pentanol-3-carbonsäure, $CH_2(OH)CH(OH)CH(COOH)CH(OH)CH_2OH$, oder 1-3-4-5-Pentanol-3-carbonsäure, $CH_2(OH)CH_2(COH)(COOH)CH(OH)CH_2OH$, besitzen. Bei der Reduction des Metasaccharins mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung entstand ein Fehling's Lösung stark reducirender Syrup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und kein normales Osazon lieferte. Die Aldehydgruppe des Reductionsproductes der Metasaccharinsäure ist daher wahrscheinlich keinem mit einer Hydroxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatome benachbart. Die wahrscheinliche Formel der Metasaccharinsäure ist daher: $CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2COOH$. *Bru.*

R. W. Bauer. Ueber eine aus Birnenpektin entstehende Glucose[1]. — Bauer hat im Birnenpektin, das er mit 2 proc. Schwefelsäure kochte, eine stark rechtsdrehende Substanz erhalten, die nach dem üblichen Reinigen eine $+2^0$ polarisirende alkoholische Lösung ergab, deren Trockensubstanz mit essigsaurem Phenylhydrazin ein bei 195° schmelzendes, orangerothes Osazon bildete, das gleichfalls in wässeriger Lösung rechtsdrehend ist. *Ldt.*

E. Schunck und L. Marchlewski. Zur Kenntnifs der

[1]) Chem. Centr. 64, I, 387; Landw. Vers.-Stat. 41, 477.

Phlorose[1]). — Die sich widersprechenden Angaben von Hesse[2]) einerseits, Rennie[3]) und E. Fischer[4]) andererseits über die Eigenschaften der Phlorose veranlafsten die Verfasser zu einer neuen sorgfältigen Untersuchung dieses Zuckers, als deren Resultat sich die völlige Identität von Phlorose mit *d-Glucose* (Dextrose) ergab. *O. H.*

O. Hesse. Ueber Phloridzinzucker[5]). — Durch vorstehende Mittheilung veranlafst, hat der Verfasser ein 15 Jahre lang aufbewahrtes Präparat des genannten Zuckers von Neuem untersucht und gefunden, dafs es jetzt aus d-Glucose besteht. Doch hält er daran fest, dafs die ursprüngliche *Phlorose* von Traubenzucker verschieden gewesen sei und sich nur im Laufe der Zeit in diesen verwandelt habe. Auch in den Versuchen der oben erwähnten Chemiker habe wahrscheinlich ein solcher Uebergang stattgefunden. *O. H.*

J. Stern und J. Fränkel. Ueber die Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen[6]). — Nach den Beobachtungen der Verfasser lösen alkalische Lösungen von Invertzucker (nicht aber von Glucose oder Rohrzucker) die Salze von schweren Metallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber und Platin auf. Beim Kochen werden Kupfer als Oxydul, Silber, Quecksilber und Platin als Metalle ausgefällt; Goldsalze werden schon in der Kälte reducirt; die übrigen bleiben in Lösung. Die Verfasser beabsichtigen daraufhin eine quantitative Scheidungsmethode der reducirbaren von den nicht reducirbaren Metallen auszuarbeiten. *O. H.*

Béchamp. Le pouvoir birotatoire du glucose[7]). — Die Multirotation der mit einem Molekül Wasser krystallisirenden Glucose in wässeriger Lösung hat Dubrunfant auf eine in der Lösung vorgehende Umlagerung des wasserhaltigen Moleküls zurückzuführen gesucht. Verfasser ist dagegen der Ansicht, dafs das wasserhaltige Molekül allmählich dissociirt wird in das wasserfreie. Ersterem kommt Multirotation zu, letzterem dagegen die einfache. Die bei 100° durch Schmelzen wasserfrei gemachte Glucose ist amorph und bildet, mit Wasser in Berühung gebracht, kein Hydrat, zeigt auch keine Multirotation in wässeriger Lösung, sondern hat sofort das endgültige kleine Rotationsvermögen. Wird aber das Glucosehydrat unterhalb 100° entwässert, ohne dafs es schmilzt, so erhält man eine andere Modification

[1]) Ber. **26**, 942—943. — [2]) JB. f. 1875, S. 133; f. 1878, S. 918. — [3]) JB. f. 1887, S. 2273. — [4]) JB. f. 1888, S. 1364. — [5]) Ann. Chem. **277**, 302—304. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **93**, 579. — [7]) Bull. soc. chim. **9**, 401—403.

der wasserfreien Glucose, die mit Wasser sofort ein Hydrat bildet. Die wässerige Lösung desselben besitzt anfangs das höhere Drehungsvermögen, das allmählich sinkt. Das Glucoseanhydrid besteht also in zwei Formen; die eine verbindet sich sofort mit Wasser unter Bildung des krystallisirenden Hydrats, die andere bleibt amorph und bildet kein Hydrat. Aehnliche Unterschiede sind bei allen amorphen Substanzen anzunehmen, auch wenn ihre der Krystallisation mit oder ohne Wasser fähige Modification noch nicht bekannt ist. Hiervon ausgehend wird Verfasser die Drehungsvermögen der fünf von ihm unterschiedenen Modificationen der Stärke, sowie die der Cellulose untersuchen. — Das Drehungsvermögen des Osseïns oder Gelatine, des Chondrins und Cartilageïns ändert sich sehr stark mit der Temperatur. Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigt sich auch bei ihrem Verdauungsproducte, während sie den übrigen Proteïnsubstanzen nicht zukommt. *Bru.*

B. Tollens. Ueber die Ursachen der Birotation des Traubenzuckers [1]). — Frisch bereitete wässerige Traubenzuckerlösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes doppelt so stark, als dies nach 24 Stunden der Fall ist. Béchamp (vorstehendes Referat) schreibt diese Wirkung dem Umstande zu, dafs Traubenzuckerhydrat sich bildet, auch wenn Anhydrid gelöst war. Dies Hydrat soll sich allmählich dissociiren und Anhydrid geben, dem die einfache Drehung zukommt. Der Verfasser ist derselben Ansicht. Er fand, dafs beim Lösen von Dextroseanhydrid in Wasser und verdünntem Ammoniak (2 pro Mille) sofort Temperaturerniedrigung eintrat, die bei Dextroseanhydrid und Wasser in wenigen Minuten in Temperaturerhöhung überging. Bei der ammoniakalischen Dextroseanhydridlösung fand diese Temperaturerhöhung nicht statt. Im ersten Falle hat man es mit Hydratbildung zu thun, im zweiten dagegen nicht. Beim Eintragen von Dextrosehydrat in Wasser und Ammoniak zeigte sich ebenfalls eine Temperaturerniedrigung; beim Ammoniak fand keine, bei Wasser eine jedenfalls nur sehr geringe Erwärmung statt innerhalb der nächsten 15 Minuten. *Bru.*

Courtonne. Fällung von Glucose und Lävulose durch Baryt [2]). — Nach Verfasser findet eine wirkliche Fällung genannter Zucker nicht statt, vielmehr erzeugt Baryt bei Anwendung äquimolecularer Menge nur eine rasch vorübergehende Fällung, welche sich bald in eine dunkle Lösung eines Baryumsalzes verwandelt, das durch

---

[1]) Ber. 26, 1799—1802. — [2]) Bull. soc. chim. 10, 564, n. Chemikerzeit. 17, Rep. 42.

Kohlensäure nicht zerlegt wird. Bei Ueberschufs von Baryt verlängert sich die Dauer der Fällung wohl etwas, schliefslich entsteht jedoch die gleiche Lösung. Baryt ist also zur Säftereinigung nicht zu gebrauchen. *Ldt.*

H. C. Prinsen-Geerligs. Einwirkung von Alkalien, Kalk und Baryt auf Glucose und ihre Bedeutung in der Praxis [1]). — Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf 10 proc. Glucoselösung entsteht eine Säure, welche durch Bleizucker gefällt wird. Die wässerige Lösung der freien Säure setzt beim Eindampfen fortdauernd braune Flocken ab, aber keine analysirbare Substanz. Der Analyse einiger Salze nach scheint es die Reichardt'sche *Saccharumsäure* [2]) zu sein. Daneben entsteht *Glucinsäure* [3]), die erst durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen wird, und *Milchsäure*. Bei der Einwirkung von viel Kalk auf Glucose entstehen Glucinsäure, Saccharin und etwas Saccharumsäure, aber keine Milchsäure. Mit Baryt entsteht neben Glucinsäure ein unlösliches Baryumsalz, von Reichardt für saccharumsaures Baryum gehalten, von dem Verfasser in Uebereinstimmung mit Winter als Baryumsalz der *Cannasäure* [4]) bezeichnet. Wenn 10 proc. Glucoselösung mit schwacher Kalilauge behandelt wird, so entsteht hauptsächlich Saccharumsäure, mit wenig Kalk oder Baryt vorzugsweise Glucinsäure und Cannasäure, von letzterer um so mehr, je geringer Temperatur, Concentration und Basiszusatz sind. Cannasäure kommt sicher nicht im Zuckerrohr vor, sondern ist ein Zersetzungsproduct. Zugefügte Saccharose wird unter diesen Umständen nicht zersetzt. — Um im Betriebe der Zuckerfabriken einer Zersetzung des Saftes beim Eindampfen vorzubeugen, zerstört man im frischen Saft den Invertzucker mit Kalk, fällt den (geringen) Kalküberschufs mit Kohlensäure, behandelt den Saft nochmals bei mäfsig hoher Temperatur mit wenig Kalk und versetzt dann mit etwas Chlorbaryum. — *Arengzucker.* Verfasser untersuchte ferner Zucker aus der Arengpalme und fand darin 84,8 Proc. Saccharose, 1,41 Gummi, 1,3 Asche, 3,58 Glucose, 1 Mannit, 4,93 Wasser, 2,98 unbekannte Stoffe. *O. H.*

Leopold Jesser. Einwirkung von Kalk und Alkalien auf Invertzucker [5]). — Verfasser hat festgestellt, wieviel Nichtzucker sich aus Invertzucker beim Behandeln desselben mit Kalk und Alkalien innerhalb der Grenzen des Saturationsprocesses bildet,

---

[1]) Chem. Centr. **64**, II, 1113—1114, Auszug; Chemikerzeit. **17**, Rep. 299—300. — [2]) JB. f. 1870, S. 843. — [3]) Ann. Chem. **30**, 75; **36**, 259. — [4]) Chemikerzeit. **16**, Rep. 280. — [5]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **31**, 3—11; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 364—365.

und hat dessen Zusammensetzung ermittelt. Invertzucker- und Glycoselösung von 0,2 bis 0,4 Proc. wurden mit verschiedenen Mengen Kalk und in verschiedener Weise behandelt, worauf die gewonnenen Producte nach Beseitigung des Kalkes mittelst Kohlensäure auf ihren Kalkgehalt und ihre Trockensubstanz untersucht wurden. Bei Temperaturen unter dem Siedepunkte und gelinder Einwirkung von Kalk entstehen aus 100 g Dextrose ca. 109,8 g Trockensubstanz, die aus 16,85 Ca und 92,95 Organischem besteht. Bei intensiverer Einwirkung von Kalk wird nur ein weiterer Theil der organischen Bestandtheile beseitigt, während die Menge des in Lösung gebliebenen Kalkes sich nicht ändert. Es resultirt schliefslich 102,4 g Trockensubstanz mit 16,7 Ca und 85,7 Organischem. Bei Lävulose sind die bei 80° entstehenden Körper analog denen zusammengesetzt, die beim Kochen sich bilden. Kalk wirkt somit energischer auf Lävulose als auf Dextrose. Aus diesen Resultaten kann man die Menge und die Zusammensetzung der Producte berechnen, die man bei Verwendung von Invertzucker erhalten müfste. Der Versuch liefert völlige Uebereinstimmung zwischen diesen berechneten und den gefundenen Werthen. Invertzucker verhält sich also analog seinen Componenten. Die bei der Zersetzung des Invertzuckers und seiner Componenten mit Kalk resultirenden Producte sind neutral reagirende Kalksalze, optisch inactiv und ohne reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung, können auch durch Inversion mit Säuren nicht reducirbar gemacht werden. Zerlegung der Kalksalze mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure liefert bei der Destillation flüchtige Säuren. Wirken auf Invertzucker oder seine Componenten Alkali und Kalk ein, so gewinnt man ganz analoge Producte wie mit Kalk allein. Bei der Zerstörung des Invertzuckers mit Kalk entstehen Säuren, die $1^1/_2$ Mol. Ca auf 2 Mol. Glycosen neutralisiren. Ueberschüssiges Alkali bewirkt bei Gegenwart von Kalk in Bezug auf die Acidität der gebildeten Säuren keine Veränderung. Bei Einwirkung von überschüssigem Aetzkali auf Invertzucker resp. seine Componenten besteht ein festes Verhältnifs zwischen dem Zucker und dem durch seine Zersetzungsproducte gebundenen Alkali, so dafs sich eine analytische Methode darauf gründen liefse. Lösungen, die beim Behandeln von Kalk und Alkalien mit Glycosen entstehen, sind vom schwächsten Gelb bis zum tiefsten Rothbraun gefärbt. *Tr.*

Leopold Jesser. Einwirkung von Basen auf Glycosen[1]).

---

[1]) Oest.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landw. **22**, 661—667; Ref. aus Chem. Centr. **65**, I, 20—22.

— Im Anschlufs an die vorstehende Arbeit des Verfassers hat derselbe Aetzbaryt und kohlensaure Alkalien auf Glycosen einwirken lassen. Aetzbaryt verhält sich analog dem Kalk und dem Alkali. Die Acidität der entstandenen Säure beträgt auch hier $1^1/_2$ Mol. der Base auf 2 Mol. Glycose. Mit Alkalicarbonat setzen sich die Glycosen des Invertzuckers langsam aber nahezu vollständig um. Kohlensaures Kalium wirkt energischer als das entsprechende Natriumsalz, Dextrose ist widerstandsfähiger als Lävulose, die Reaction vollzieht sich unter Kohlensäureentwickelung. Dextrose gab im Mittel 0,32 Proc., Lävulose 3,20 Proc. und Invertzucker 1,56 Proc. CO_2. Die Kohlensäureentwickelung aus Lävulose und Invertzucker steht im molekularen Verhältnifs zu den Glycosen, da die geringe Entwickelung aus Dextrose innerhalb der Fehlergrenzen fällt. Die Kohlensäure aus dem Invertzucker stammt daher aus der Lävulose desselben. Die Beobachtungen von Herzfeld, dafs die Quelle der Kohlensäureentwickelung bei der Schaumgährung aus dem Invertzucker stammt, werden im Princip bestätigt. Bei der Titration der sauren Lösungen der Zersetzungsproducte (mit Alkalien) des Invertzuckers werden die Indicatoren durch überschüssiges Alkali nicht angegriffen, beim Kochen mit Alkali entstehen saure Körper, die beim Freimachen mit Säuren verschieden auf die Indicatoren wirken. Bei Corallin ist der Einflufs gering, gröfser auf Lackmus, sehr grofs auf Phenolphtaleïn. Dieselben werden beim Kochen mit Säuren wieder in neutrale verwandelt, in der Kälte sind sie Säuren gegenüber beständig. *Tr.*

A. Wohl. Abbau des Traubenzuckers [1]). — Wie früher [2]) angegeben wurde, spalten die Oxime der Zuckerarten beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge Blausäure ab. Das acetylirte Glucosoxim giebt schon an verdünnte Sodalösung in der Kälte Cyanwasserstoff ab. Mittelst dieser Reaction kann man von einem Zucker der höheren Reihe (einer Hexose) zu einem Zucker der nächst niederen Reihe (einer Pentose) gelangen nach den Gleichungen: I. $CH_2OH(.CHOH)_4.CH:NOH = CH_2OH(.CHOH)_4.CN + H_2O$; II. $CH_2OH(.CHOH)_3.CHOH.CN = CH_2OH(.CHOH)_3.CHO + HCN$. Durch solche Umkehr der Kiliani-Fischer'schen Zuckersynthesen kann man den Traubenzucker möglicherweise bis zum Formaldehyd abbauen. Verfasser beschreibt nun zunächst eine verbesserte Darstellungsmethode des Glucosoxims mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, wonach man 80 Proc. der

[1]) Ber. 26, 730—744. — [2]) JB. f. 1891, S. 2171; Ber. 24, 993.

Theorie auf Glucose, oder 72 Proc. auf das angewandte Hydroxylaminhydrochlorid berechnet erhält. Das reine Glucosamin schmilzt bei 137,5°. Das Glucosoxim liefert unter geeigneten Umständen sowohl ein völlig beständiges Antihexaacetylderivat vom Schmelzpunkt 109 bis 110°, als auch das von der Synreihe sich ableitende, unter Wasserabspaltung entstandene Pentaacetylnitril. Für den Abbau des Traubenzuckers kommt nur die letztere Verbindung in Betracht. Das *Pentaacetylgluconsäurenitril*, $C_5H_6(C_2H_3O_2)_5 . CN$, wurde nach der Liebermann'schen Acetylirungsmethode mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu etwa 40 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich bei langsamem Verdunsten kleine, wasserhelle, dünn-tafelförmige, rhombisch-hemiedrische Krystalle aus. Nach H. Traube's Messung ist $a:b:c = 0,66817:1:0,61841$; beobachtete Formen (110), (01$\bar{1}$). Die Hemiedrie geht erst aus der Anordnung der asymmetrischen Aetzfiguren auf den Prismenflächen hervor. Das Nitril löst sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Alkohol; es löst sich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig in kaltem und etwas leichter in heifsem Wasser. Zum Nachweis ihrer Constitution wurde die Verbindung durch Kochen mit Salzsäure und Digeriren mit Phenylhydrazin in Gluconsäurephenylhydrazid [1]) vom Schmelzpunkt 195 bis 197° übergeführt. Die unter Erwärmen bereitete Lösung des Nitrils in Normalkalilauge giebt starke Blausäurereaction. Wenn die alkoholische Lösung des Nitrils mit essigsaurem Silber erwärmt wird, so fällt Cyansilber aus. Annähernd glatt erfolgt die Abspaltung der Blausäure bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf das Nitril. Zur Gewinnung des *Pentosederivates* erwärmt man das Nitril mit einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniakwasser, verdampft das überschüssige Ammoniak, filtrirt vom ausgeschiedenen Cyansilber ab und fällt das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat stellt eine nicht krystallisirende, unvollständig verseifte Acetylverbindung oder ein Gemenge solcher vor. Bei der vollständigen Verseifung mit Salzsäure lieferte dieselbe eine nicht ganz reine und daher syrupförmige *Pentose*, woraus mit Phenylhydrazin ein bei 159 bis 160° schmelzendes *Pentosazon*, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, gewonnen werden konnte. Um die Pentose in krystallisationsfähigem Zustande zu erhalten, wurde die Abspaltung der Acetylradicale mit starkem Ammoniakwasser als Acetamid versucht. Man kann diese Operation mit der Ab-

[1]) JB. f. 1889, S. 1293.

trennung der Blausäure durch ammoniakalisches Silberoxyd verbinden. Neben Acetamid entsteht dann eine *Pentoseacetamidverbindung*, $C_9H_{18}N_2O_6 = CH_2OH(.CHOH)_3.CH(NHC_2H_3O)_2$. Diese Verbindung bildet feine, weiſse Nädelchen von süſsem Geschmack; sie schmilzt bei 187°, löst sich in etwa 25 Thln. heiſsem und 100 Thln. kaltem 90 proc. Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung hat bei 20° des Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -9{,}5°$. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetamidverbindung in Pentose und Acetamid, beziehungsweise essigsaures Ammonium gespalten. Zur Reindarstellung der Pentose bewirkt man die Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt die Essigsäure mit Aether aus, fällt die Schwefelsäure mit einem kleinen Ueberschuſs von Baryt, letzteren durch Kohlensäure. Zur Austreibung des kohlensauren Ammoniums wird die Flüssigkeit zum lebhaften Sieden erhitzt, sodann auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft. Beim Stehen desselben über Schwefelsäure krystallisirt der Zucker $C_5H_{10}O_5$ in langen, wasserhellen, glänzenden Prismen aus. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 Proc. der Theorie, auf die angewandte Acetamidverbindung berechnet. Der neue Zucker besitzt alle Eigenschaften der bisher noch unbekannten *d-Arabinose*. Nach Traube's Messung stimmt seine Krystallform mit derjenigen der l-Arabinose [1]) überein; das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = -104{,}1°$. Mit Bromphenylhydrazin [2]) giebt der neue Zucker wie die Arabinose ein in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leicht lösliches *Hydrazon*, $C_5H_{10}O_4 : N_2HC_6H_4Br$. Durch Anlagerung von Blausäure und Reduction der erhaltenen Säure gelangte E. Fischer [3]) von der l-Arabinose zu der l-Glucose, und so ist nun umgekehrt aus der d-Glucose durch Abspaltung des Aldehydradicals als Blausäure d-Arabinose entstanden, was den Zuckerformeln Fischer's [4]) zur Bestätigung gereicht. Durch Zusammenbringen gleicher Mengen der beiden Arabinosen in Wasser erhält man eine inactive Lösung und beim Eindampfen derselben mikroskopische Kryställchen, welche mit denen der optischen Componenten übereinzustimmen scheinen. Das *i-Arabinosazon*, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, schmilzt bei 163°. — Zum weiteren Abbau der Arabinose wurde zunächst *l-Arabinosoxim*, $C_5H_{10}O_4NOH$, dargestellt. Dieses bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 132 bis 133°, löst sich leicht in heiſsem, schwer in kaltem 96 proc. Alkohol und

---

[1]) Ber. 6, 615. — [2]) E. Fischer, JB. f. 1891, S. 1718; Ber. 24, 4221. — [3]) JB. f. 1890, S. 2121. — [4]) JB. f. 1891, S. 2167; Ber. 24, 2683.

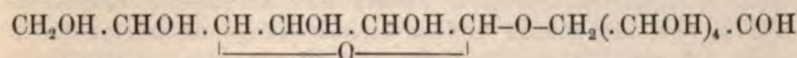
giebt beim Schmelzen mit Kali Cyankalium. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet es *Tetraacetylarabinsäurenitril*, $C_4H_5(C_2H_3O_2)_4.CN$, welches bei 117 bis 118° schmilzt, sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und mit verdünnten Alkalien oder mit ammoniakalischer Silberlösung Blausäure abspaltet. Das dabei entstehende Tetrosederivat soll demnächst beschrieben werden. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber die Glucoside der Alkohole [1]). — Die Methode A. Michael's [2]) zur Darstellung von Glucosiden ist nur für die Phenole anwendbar und giebt geringe Ausbeute. Verfasser fand in der Einwirkung von Chlorwasserstoff eine allgemein anwendbare Methode zur Vereinigung der Zuckerarten mit Alkoholen. Leitet man z. B. in eine Auflösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, so verliert die Mischung nach kurzer Zeit die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, und enthält dann *Methylglucosid*, entstanden nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = C_6H_{11}O_6.CH_3 + H_2O$. Diese Reaction scheint für alle Alkohole gültig zu sein. Bei geringer Löslichkeit des Zuckers in dem Alkohol wird die Ausführung der Operation erschwert oder der Reactionsverlauf verlangsamt. Wenn der Zucker in dem Alkohol (z. B. einem aromatischen) ganz unlöslich ist, so wendet man statt Glucose die in Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche Acetochlorhydrose oder die Pentacetylglucose an, welche unter Abspaltung der Acetyle die gleichen Producte wie der Traubenzucker geben. Für die einwerthigen Phenole ist das Verfahren nicht anwendbar; dafür dient die Methode von Michael. Wie für die Alkohole ist die Chlorwasserstoffmethode auch für die Glucosen allgemein brauchbar. Milchzucker und Maltose lassen sich so nicht in Glucoside überführen, weil sie durch die Salzsäure gespalten werden. — Die künstlichen Glucoside sind den natürlichen sehr ähnlich. Sie werden von kochender Kalilauge, Fehling'scher Lösung und freiem Phenylhydrazin nicht verändert, dagegen beim Kochen mit verdünnten Säuren ziemlich rasch unter Wasseraufnahme in die Componenten gespalten. Auch das Invertin spaltet die einfacheren Glucoside, weshalb die Derivate gährungsfähiger Zucker durch kräftige Hefe direct vergohren werden. Der Geschmack ist sehr verschieden, theils süfs, theils bitter. Möglicherweise gehören manche natürlichen Bitterstoffe

---

[1]) Ber. 26, 2400—2412; auch Berl. Akad. Ber. 1893, S. 705—717. — [2]) JB. f. 1879, S. 858.

zu diesen Verbindungen. — Die sogenannte *Diglucose* von Gautier[1]) ist nichts anderes als *Aethylglucosid*, und der *Chinovit* ist *Aethylchinovosid*. Die Glucoside enthalten das Aldehydradical des Zuckers nicht mehr; es mufs also durch das zutretende Alkyl in ähnlicher Weise wie in den Acetalen festgelegt sein. Da bei den Glucosiden die Veränderung nur durch *ein* Mol. Alkohol bewirkt wird, so mufs ein Hydroxyl des Zuckers, am wahrscheinlichsten das γ-Hydroxyl, zur Wasserabspaltung mitwirken. Sonach ergiebt sich für das Methylglucosid die Constitutionsformel CH_3O .CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH_2OH (O-Brücke zwischen dem ersten und dem vierten CH). Als Stütze für die Glucoseformel von Tollens[2]) möchte Verfasser diese Glucosidformel indessen nicht ansehen. Die neue Glucosidformel läfst die Existenz von zwei Stereoisomeren voraussehen, da das Kohlenstoffatom des früheren Aldehydradicales asymmetrisch geworden ist. Bei der vorliegenden Synthese sind solche Isomeren noch nicht sicher beobachtet; wohl aber scheinen die beiden Pentacetylglucosen von Schützenberger[3]) und Franchimont[4]), sowie von Erwig und Königs[5]) mit der gemeinsamen Formel AcOCH.CHOAc.CHOAc.CH.CHOAc.CH_2OAc (O-Brücke zwischen AcOCH und CH) stereoisomer zu sein. — Die complicirteren Kohlenhydrate sind wahrscheinlich den Alkoholglucosiden ähnlich constituirt. Der Milchzucker würde sonach die Formel bekommen



CH_2OH.CHOH.CH.CHOH.CHOH.CH–O–CH_2(.CHOH)$_4$.COH
(O-Brücke zwischen CH und CH)

Galactoserest — Glucoserest

statt der früher[6]) angenommenen mit acetalartiger Bindung. Unbestimmt bleibt noch, ob nicht statt des primären Hydroxyls der Glucose eines der drei folgenden secundären an der Anhydridbildung betheiligt ist. Maltose und Isomaltose sind analog zu formuliren. Für den Rohrzucker, worin Aldehyd- und Ketonradical der beiden Componenten verändert sind, empfiehlt sich die Tollens'sche Formel[2]) mit einer kleinen Abänderung, nämlich CH_2OH.CHOH.CH(.CHOH)$_2$.CH–O–C(CH_2OH).CHOH.CHOH.CH.CH_2OH (O-Brücken zwischen CH und CH sowie zwischen C und CH). Campherglucuronsäure[7]) und Urochloralsäure[8]), welche im Thierkörper aus Campher und Chloral entstehen, sind wahr-

---

[1]) JB. f. 1874, S. 883. — [2]) Ber. **16**, 923. — [3]) JB. f. 1869, S. 751. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**, 106. — [5]) JB. f. 1889, S. 2041. — [6]) JB. f. 1888, S. 1366. — [7]) JB. f. 1879, S. 986. — [8]) JB. f. 1875, S. 880; f. 1882, S. 1189.

scheinlich glucosidartige Verbindungen des Campherols und Trichloräthylalkohols mit der Glucuronsäure. — *Methylglucosid*, $C_6H_{11}O_6 . CH_3$, wird erhalten, indem man 2 Thle. Glucose in 1 Thl. heifsem Wasser löst und nach dem Erkalten mit 12 Thln. kalt gesättigter methylalkoholischer Salzsäure unter Abkühlen mischt. Wenn nach einigen Stunden das Reductionsvermögen fast verschwunden ist, giefst man die Lösung in die doppelte Menge Eiswasser und neutralisirt mit Baryumcarbonat. Die filtrirte Lösung wird im Vacuum bei 45 bis 50° zum Syrup eingedampft und bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der zurückbleibende Syrup abermals mit kaltem Alkohol ausgezogen und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Methylglucosid krystallisirt in farblosen Nädelchen, welche bei 160° zu erweichen anfangen und bei 165 bis 166° schmelzen. Es schmeckt süfs, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Aether. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +157{,}5°$, ohne Birotation. — *Methylarabinosid*, $C_5H_9O_5 . CH_3$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, die gegen 165° erweichen, bei 169 bis 171° schmelzen und bei raschem Erhitzen in kleiner Menge unzersetzt destilliren. In Wasser ist es leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer und in Aether fast gar nicht löslich. — *Aethylarabinosid*, $C_5H_9O_5 . C_2H_5$, bildet farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen, welche bei 132 bis 135° schmelzen und in kleiner Menge unzersetzt destilliren. Es schmeckt wie die Methylverbindung süfs, löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol, schwer in Essigäther, fast gar nicht in Aether. — *Aethylrhamnosid*, $C_6H_{11}O_5 . C_2H_5$, wurde nur als bitter schmeckender, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Syrup erhalten, der sich unter 12 bis 15 mm Druck unzersetzt destilliren läfst. *Methylrhamnosid* verhält sich ähnlich. — In noch nicht analysenreinem Zustande wurden folgende Glucoside dargestellt und ihre Bereitungsweise beschrieben: *Aethylglucosid*, Gautier's Diglucose. *Benzylglucosid*, theilweise krystallinisch, theilweise amorph, von beifsendem und anhaltend bitterem Geschmack, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in warmem Essigäther ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. *Glycolglucosid*, farbloser, süfs schmeckender Syrup, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigäther und Aceton ziemlich schwer löslich. *Milchsäureglucosid*, weifses, lockeres Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. *O. H.*

Emil Fischer und C. Liebermann. Ueber Chinovose und Chinovit[1]). — Bei der Spaltung des Chinovins durch alkoholische Salzsäure erhielt Hlasiwetz[2]) neben Chinovasäure einen zuckerartigen Stoff $C_6H_{12}O_5$. Liebermann und Giesel[3]) legten demselben später die Formel $C_6H_{12}O_4$ und Oudemans[4]) den Namen Chinovit bei. Die Verfasser fanden nun, dafs der sogenannte *Chinovit* die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_5 = C_6H_{11}O_5 . C_2H_5$ besitzt und das Aethylglucosid eines neuen Zuckers, der *Chinovose*, $C_6H_{12}O_5$, ist. Die Chinovose aber ist eine δ-Methylpentose, $CH_3(.CHOH)_4.COH$, und mit Rhamnose, sowie Fucose stereoisomer. Reines *Aethylchinovosid* (Chinovit) mufs in absolutem Aether leicht löslich sein und darf die Fehling'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nur sehr schwach reduciren. Zur Bereitung der Chinovose spaltet man den Chinovit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die *Chinovose* ist ein süfs und zugleich etwas bitter schmeckender Syrup, der sich sehr leicht in Wasser, auch in absolutem Alkohol, dagegen sehr schwer in Aether löst und die gewöhnlichen Zuckerreactionen zeigt. Das *Phenylchinovosazon*, $C_6H_{10}O_3(N_2H . C_6H_5)_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen, meist büschelig gruppirten gelben Nadeln, welche bei 193 bis 194° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich; es löst sich in 35 bis 40 Thln. kochendem Alkohol, am leichtesten in heifser Essigsäure. Von rauchender Salzsäure wird es schon bei Zimmertemperatur in Phenylhydrazin und das betreffende Oson gespalten. Bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure lieferte die Chinovose ein Oel, das an seinen Reactionen[5]) und durch sein Oxydationsproduct, die Methylbrenzschleimsäure vom Schmelzpunkte 107 bis 109°, als δ-Methylfurfurol erkannt wurde. *O. H.*

„Société Bain et Fournier". Verfahren zur Herstellung eines neuen chemischen Productes, genannt „Chloralose", und gleichartiger Substanzen (F. P. 211787 vom 20. Mai 1892)[6]). — Chloral (oder ein anderer Aldehyd) wird mit Zucker in Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln auf 100° erhitzt. Nach dem Verjagen des Ueberschusses an Aldehyd durch Destillation wird der Rückstand umkrystallisirt. Das aus Chloral und Zucker erhaltene Product, *Chloralose* genannt ($C_8H_{11}O_6Cl_3$), kry-

---

[1]) Ber. 26, 2415—2420. — [2]) JB. f. 1859, S. 581. — [3]) JB. f. 1883, S. 1369; f. 1884, S. 1409. — [4]) JB. f. 1883, S. 1370. — [5]) JB. f. 1889, S. 2052. — [6]) Monit. scientif. [4] 7, II, 88.

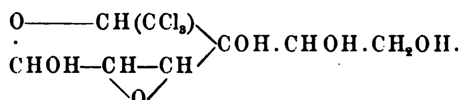
stallisirt in langen, in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslichen Nadeln, welche bei 187° schmelzen. *Sd.*

M. Hanriot et Ch. Richet. D'une substance dérivée du chloral ou chloralose, et de ses effets physiologiques et thérapeutiques [1]). — Verfasser suchten solche Substanzen, welche bei der Spaltung im Organismus Chloral freimachen. Sie haben mit einer Verbindung von Chloral und Glucose, die schon von Hefter beschrieben wurde [2]), günstige Resultate erhalten. Hefter hat aber nach den Verfassern kein reines Präparat in den Händen gehabt. Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmen Verfasser gleiche Quantitäten vom Anhydrochloral und Glucose auf 100° und erhalten nach Reinigung des Präparates zwei Substanzen, welche sie Chloralose und Parachloralose nennen. Chloralose, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, ist wenig löslich in Wasser, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 184 bis 186° schmelzen, und wirkt nach der Injection Hypnose hervorrufend und zugleich die Erregbarkeit des Rückenmarks steigernd. *Wr.*

M. Hanriot und Ch. Richet. Ueber die Chloralose [3]). — Aus Chloral und Glucose erhielten die Verfasser zwei isomere Verbindungen $C_8H_{11}Cl_3O_6$, die *Chloralose* und die *Parachloralose*. Chloralose schmilzt bei 187°, löst sich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether; sie reducirt weder Silbernitrat noch Fehling'sche Lösung, wird durch verdünnte Säuren nicht gespalten und von nascentem Wasserstoff nicht reducirt. Mit kochenden Alkalilaugen färbt sie sich braun. Sie giebt eine *Tetracetylchloralose*, $C_8H_7Cl_3O_2(C_2H_3O_2)_4$, vom Schmelzpunkt 145° und eine in Prismen krystallisirende *Tetrabenzoylchloralose* vom Schmelzpunkt 138°. Bei der Oxydation liefert sie eine *Chloralsäure*, $C_7H_9Cl_3O_6$, unter Abspaltung von Kohlensäure [4]). Die Chloralsäure krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 212°, löst sich wenig in Wasser, mehr in Alkohol und Aether. — Die *Parachloralose* schmilzt bei 227° und läfst sich bei langsamem Erhitzen sublimiren. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und wird wie Chloralose von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Durch siedende Kalilauge wird sie sehr langsam zersetzt. Die *Tetracetylparachloralose*, $C_8H_7Cl_3O_2(C_2H_3O_2)_4$, bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 106°, siedet unter 25 mm Druck bei 250° und unter gewöhnlichem Druck mit Gelbfärbung. Die *Tetrabenzoylparachloralose* wurde nicht krystallisirt erhalten. Bei

[1]) Compt. rend. 116, 63—65. — [2]) Ber. 22, 1050. — [3]) Compt. rend. 117, 737. — [4]) Die Formel der Chloralsäuren mufs dann wohl $C_7H_7Cl_3O_6$ sein.

der Oxydation entsteht *Parachloralsäure*[1]), $C_7H_9Cl_3O_6 + 2H_2O$, welche in verwitternden Tafeln krystallisirt, bei 202° schmilzt, sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser löst. Verfasser formuliren die Verbindungen wie folgt:



Die verschiedene Stellung des Anhydridsauerstoffatoms, welche in der Formel willkürlich angenommen ist, soll die beiden Isomeren unterscheiden. *O. H.*

A. P. N. Franchimont. Ueber die zwei Pentacetate der Glucose[2]). — In Anbetracht, dafs die beiden von dem Verfasser beschriebenen Pentacetate[3]) der Glucose keine Aldehydeigenschaften besitzen, ist er der Ansicht, dafs die Glucose kein Aldehyd, sondern ein Oxyd, wahrscheinlich mit Sauerstoffbindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom sei. Die beiden Pentacetate sind sehr wahrscheinlich stereoisomer am ersten Kohlenstoffatom. Das Pentacetat vom Schmelzp. 134°, welches früher für inactiv erklärt wurde, zeigte sich in sehr concentrirter Lösung schwach rechtsdrehend. Wenn es mit Chlorzink in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels erhitzt wird, so verwandelt es sich in das isomere, bei 112° schmelzende Pentacetat. Chemischen Eingriffen gegenüber verhalten sich die beiden Pentacetate ganz gleich; mit alkoholischem Ammoniak geben sie Acetamid und das nämliche Glucosamin[4]). *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und A. P. N. Franchimont. Krystallisirte Ammoniakderivate von Kohlenhydraten[5]). — In vorläufiger Mittheilung geben die Verfasser an, dafs bei der Auflösung der beiden isomeren Glucosepentacetate[6]) in alkoholischem Ammoniak sich allmählich *d-Glucosamin* in kleinen zusammenwachsenden Krystallnadeln ausscheidet. Man kann diese Verbindung aber auch direct aus Glucose mit methylalkoholischem Ammoniak darstellen. 0,5 Liter dieses Lösungsmittels nehmen 100 bis 125 g d-Glucose auf. Wenn man die Lösung einige Wochen stehen läfst, so krystallisirt das d-Glucosamin aus; es ist mit dem

[1]) Die Formel der Chloralsäuren mufs dann wohl $C_7H_7Cl_3O_6$ sein. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 310—314. — [3]) Daselbst 11, 106; vgl. auch Erwig und Königs, JB. f. 1889, S. 2041. — [4]) Vgl. das folgende Referat. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 286—289. — [6]) Daselbst 11, 106, sowie vorstehendes Referat.

Glucosamin aus Chitin [1]) nur isomer, nicht identisch. Milchzucker, sowie Galactose scheiden, in methylalkoholischem Ammoniak gelöst, ebenfalls nach einiger Zeit krystallisirte Basen aus. Das *Lactosamin* scheint ein Aldehydammoniak zu sein. Fruchtzucker löst sich sowohl in ammoniakalischem Methylalkohol wie Aethylalkohol auf; die Lösung scheidet langsam eine glasige amorphe und eine krystallisirte Verbindung aus, welche vielleicht isomer sind. Das Isoglucosamin von E. Fischer [2]) scheint hier in reinem Zustande vorzuliegen. Die vier genannten „*Osamine*" sind von verschiedener Stabilität. d-Glucosamin und Lactosamin verlieren ihr Ammoniak beim Kochen mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure, während das *Fructosamin* viel beständiger ist. *O. H.*

E. Winterstein. Ueber die Inversion einiger Kohlenhydrate [3]). — Es wurde bei Stachyose, Lupeose, Raffinose und Holzgummi untersucht, welche Säuremenge und Kochdauer nöthig sind, um die genannten Kohlenhydrate vollständig zu invertiren, und wie grofs die resultirenden Glucosequantitäten sind. Auch Cellulose wurde in analoger Weise untersucht. Bei Stachyose wurde das beste Resultat nach einstündigem Kochen mit 2 proc. Salzsäure erhalten, wobei 74,52 Proc. der theoretischen Menge Glucose entstanden. Nur wenig schlechter wirkte 2 proc. Schwefelsäure; dagegen wurde die Ausbeute bei längerem Kochen geringer. Bei Lupeose betrug die beste Ausbeute 78,63 Proc. der theoretischen und wurde durch Kochen mit 2 proc. Salzsäure erreicht. Bei Raffinose wurde nach einstündigem Kochen mit $^1/_5$ Normalsalzsäure die gröfste Menge Glucose in Höhe von 86,78 Proc. der Theorie erhalten. Holzgummi giebt nach einstündigem Kochen mit 2 proc. Salzsäure die gröfste Menge Glucose, und zwar 77,92 Proc. der Theorie. Zur Untersuchung der Cellulose wurde dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure angerührt [4]) und das Gemenge stehen gelassen. Die dünnflüssige Masse wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Aus der so zubereiteten Baumwollencellulose wurden durch zweistündiges Kochen mit einer Schwefelsäure, die ca. 2 g H_2SO_4 in 100 ccm Flüssigkeit enthielt, im Maximum 92,40 Proc. der theoretischen Ausbeute an Glucose dargestellt, während, in analoger Weise behandelt, Lupinenschalencellulose 93,81 Proc. ergab. *Hz.*

Otto Reinke. Maltosegehalt und Vergährbarkeit von Malz-

---

[1]) JB. f. 1884, S. 606; f. 1886, S. 706. — [2]) JB. f. 1886, S. 708; f. 1887, S. 2242. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 41, 375—384. — [4]) Vgl. Flechsig, Zeitschr. physiol. Chem. 7, 534.

würzen und Maischen [1]). — Bei 65° R. gedörrtes Malz hat 5 Proc. Wasser und 73,15 Proc. Extract. Letzterer besteht zu 70 Proc. aus Maltose und 17 Proc. aus Dextrin. Doch steigt bei sehr licht abgedarrten Malzen der Maltosegehalt um 5 Proc., während das Dextrin um 5 Proc. fällt, bei hochgedarrten fällt der Maltosegehalt um 7 Proc. und das Dextrin steigt ebenso viel. Es werden jedoch nur 67 Proc. des Extractes vergohren. Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung des Malzes zu 5 Proc. Wasser, 12,44 Proc. Dextrin, 51,21 Proc. Maltose, wovon jedoch nur 46,089 Proc. vergährbar sind. *v. Lb.*

Ed. Jalowetz. Studien über Malz, Würze und Bier [2]). — Verfasser stellte Versuche mit kalten Malzauszügen an. Er zieht aus dem Drehungsvermögen und der Reduction der Fehling'schen Lösung vor und nach der Inversion den Schlufs, dafs die Kohlenhydrate der Malzwürze im Wesentlichen Maltose, Dextrose und Dextrin, die des Bieres Maltose und Dextrin sind. *Mt.*

F. Röhmann. Isomaltose [3]). — Dieselbe liefs sich aus dem Osazongemisch darstellen, das man aus den Saccharificationsproducten erhält, die bei dreistündiger Einwirkung von Blutserum auf Stärkekleister entstehen. Nach den Untersuchungen von Verfasser in Gemeinschaft mit W. Spitzer ist in der Leber neben Glycogen noch eine andere Substanz enthalten, die beim Kochen mit Salzsäure einen Quecksilbercyanid in alkalischer Lösung reducirenden Körper liefert. Die Untersuchung der betreffenden Osazone zeigte, dafs in der Leber neben Traubenzucker noch ein Körper vorhanden ist, dessen Osazon einen niedrigeren Stickstoffgehalt als Glycosazon besitzt und nach seinen Eigenschaften dem Osazon der Isomaltose ähnelt. Die Menge dieses Körpers ist in der Hundeleber nur gering. *Rh.*

Külz und Vogel. Isomaltose [4]). — Isomaltose läfst sich gewinnen durch Einwirkung von Parotidenspeichel, sowie gemischtem Speichel des Menschen, von frischem Pankreassaft des Hundes und von Pankreasinfus des Hundes auf Amylum und Glycogen. Die Isomaltose wurde als Osazon dargestellt und durch Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und Analyse identificirt. *Rh.*

G. Düll. Ueber die wasserlöslichen Kohlenhydrate des Malzes und der Gerste [5]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers

---

[1]) Chem. Centr. **64**, I, 547. — [2]) Biederm. Centr. **22**, 272—273. — [3]) Centr. f. med. Wissenschaften 1893, S. 849; Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 321. — [4]) Centr. f. med. Wissensch. 1893, S. 817; Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 143. — [5]) Chemikerzeit. **17**, 67—68 u. 100; Auszug: Biederm. Centr. **22**, 837—839.

bestehen die wasserlöslichen Kohlenhydrate des *Malzes*, abgesehen von kleinen Mengen Röstproducten, lediglich aus *Rohrzucker*, *Invertzucker* und einem *Gummi* (Galactoxylan und vielleicht anderen Gummiarten), welches von Dextrin verschieden ist[1]). Maltose und Dextrin kommen in normalem Malz nicht vor. In der *Gerste* ist der *Rohrzucker* das einzige in Wasser lösliche Kohlenhydrat[2]). Sowohl das Malz als auch die Gerste enthalten *Cholin*. *O. H.*

A. Josse. Ueber den Einflufs der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers[3]). — Die Versuche des Verfassers sind nur unter Beobachtung der beim Fabrikbetrieb üblichen Vorschriften angestellt und zeigten, dafs eine Temperaturdifferenz von 25° bei einer normalen Zuckerlösung von 16,2 Proc. ohne wesentlichen Einflufs ist. *Tr.*

N. P. Ossowsky. Materialien zum Nachweise und zur Inversion des Rohrzuckers im Wein[4]). — Je 50 ccm Wein von genau bekannter Zusammensetzung wurden in kleine Gläschen gebracht, die eine bekannte Menge gepulverter und getrockneter Raffinade enthielten. Der Grad der Inversion wurde nach bestimmten Zeiträumen sowohl optisch wie titrimetrisch mittelst Fehling'scher Lösung ermittelt. Anderthalb Stunden langes Erhitzen auf dem Wasserbade eines mit 4 Proc. Rohrzucker versetzten zuckerreichen Krimweines ergab fast dieselbe Menge Invertzucker wie die 80 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrte Probe. Die Inversionsgeschwindigkeit ist am gröfsten bei freie Weinsäure enthaltenden Weinen. Kleine Mengen Weinsäure wirken nur sehr langsam ein. Flüchtige Säuren beeinflussen die Inversion scheinbar nicht; gröfsere Mengen derselben bei gleichzeitiger Abwesenheit von freier Weinsäure weisen eher auf schwache Invertirungsfähigkeit hin. Weinstein scheint bei der Inversion keine Rolle zu spielen. Der Gehalt an Alkohol unter 10 Proc. fördert, über 10 (bis 20) Proc. verzögert die Inversion. — Verfasser fand in sieben Weinen aus der *Krim*, aus *Jalta* und *Bessarabien* stets geringe Mengen von Rohrzucker. Zu ihrem Nachweise wurden 100 ccm Wein auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft, darauf mit fünf bis sechs Tropfen $1\frac{1}{2}$proc. Salzsäure versetzt und 10 bis 15 Minuten lang weiter erhitzt. — Zum Invertiren

[1]) Vgl. Kühnemann, JB. f. 1875, S. 801; Lintner, JB. f. 1890, S. 2824; JB. f. 1891, S. 2213; Zeitschr. angew. Chem. 1891, S. 539. — [2]) Kühnemann, Ber. 8, 387. — [3]) Bull. soc. chim. 11, 260; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 236. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 675—677; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1106—1107.

wässeriger Zuckerlösung versetzt Verfasser 50 ccm 10 proc. Zuckerlösung mit 4 bis 5 ccm $1^{1}/_{2}$ proc. Salzsäure und bringt das in einem Kölbchen befindliche Gemisch in ein siedendes Wasserbad; nach fünf Minuten ist der Kolbeninhalt 95° warm, man löscht die Flamme und läfst das Kölbchen noch 10 Minuten im Wasserbade. — Zum Schlufs spricht Verfasser Vermuthungen aus über die Herkunft oder die Entstehung des Rohrzuckers in den von ihm untersuchten Weinen. *Rh.*

A. Béchamp. Ueber die Nichtinversion des Rohrzuckers in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und über die Ursache der scheinbar freiwilligen Inversion unter dem Einflufs des Lichtes [1]). — Veranlafst durch die Angabe eines neueren Lehrbuches, dafs Rohrzucker in wässeriger Lösung sich sehr langsam in der Kälte und rascher bei 100° invertire, veröffentlicht der Verfasser seine schon in den Jahren 1872 und 1873 mit folgenden Resultaten ausgeführten Versuche [2]). In allen Fällen, in denen Inversion stattgefunden hatte, konnten als Ursache derselben stets Mikroorganismen (Mikrozyme) aufgefunden werden. Belichtung befördert die Entwickelung dieser Organismen in hohem Grade, ebenso die Gegenwart von kleinen Salzmengen, wie solche im Hutzucker enthalten sind, während sie bei Candiszuckerlösungen aus dem Glase aufgenommen werden müssen. Vorheriges Erhitzen zum Sieden und Zusatz einiger Tropfen Kreosot reichten nicht immer hin, die Entwickelung der Mikrozyme zu verhindern. *O. H.*

J. Weisberg. Ueber das Verhalten von Zucker und Raffinose beim Kochen mit Wasser [3]). — Nach des Verfassers Versuchen kann eine Lösung von reiner Saccharose bei 100, 102 bis 105° stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden; erst nach mehreren Stunden tritt eine leichte Abnahme der Drehung und Reduction der Fehling'schen Lösung ein. Ebenso verhält sich eine alkalisch gemachte Zuckerlösung, der Spuren anorganischer oder organischer Substanzen zugefügt sind. Ein Tropfen Essigsäure bewirkt nach 10 stündigem Kochen vollständige Inversion; später nimmt in Folge Zerstörung von Lävulose die Linksdrehung wieder ab. Auch bei Gegenwart von Kalk ist die einige Zeit andauernde Erhitzung auf 102° fast ohne Wirkung, woraus Verfasser folgert, dafs bei der Scheidesaturation eine Zerstörung von Zucker nicht eintritt. Raffinose ist beim Kochen in wässeriger Lösung noch widerstands-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 21—27. — [2]) Vgl. auch Béchamp, JB. f. 1858, S. 483; Raoult, JB. f. 1871, S. 795. — [3]) Biederm. Centr. 22, 211—212; Auszug.

fähiger als Saccharose; erst nach 15stündigem Kochen zeigte sich schwache Rotationsverminderung; Reduction von Fehling'scher Lösung war auch dann kaum wahrzunehmen. *O. H.*

Schachtrupp und Spunt. Ueber die Wirkung des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker [1]). — Eisenoxyd vermag beim Kochen mit neutraler Rohrzuckerlösung den Zucker zu invertiren, wobei Eisenoxyd in Lösung geht. Wenn die Zuckerlösung alkalisch gemacht wird, so geht kein Eisen in Lösung und wird kein Zucker invertirt. Eisenoxydhydrat bewirkt weder in neutraler, noch in alkalischer Lösung eine Inversion oder Bildung von Eisensaccharat. Das Eisenoxyd löst sich nicht direct in der Saccharose, sondern erst in dem Invertzucker. Man kann mit Eisenoxyd in neutraler Lösung eine vollständige Inversion des Rohrzuckers durchführen. Die Intensität derselben ist abhängig von der Concentration der Zuckerlösung und der Menge des Eisenoxydes. Je mehr Invertzucker sich bildet, desto mehr Eisen wird als Eisensaccharat gelöst. *O. H.*

Anders. Verfahren, um von dem rohen Zuckerrübensaft die eiweifsartigen und coagulirbaren Stoffe zu scheiden [2]). Franz. Pat. Nr. 227 362 vom 21. April 1893. — Die Säfte werden erhitzt und nach der Coagulation der Eiweifsstoffe mit 0,04 bis 0,05 Proc. gewisser Metallverbindungen, wie colloidaler Thonerde, colloidaler Magnesia, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat etc., versetzt. Die Trennung des Saftes vom Niederschlag geschieht mit der Centrifuge. *O. H.*

Bouvier. Ausscheidung des Albumins der Diffusionssäfte [3]). — Verfasser empfiehlt die Coagulirung der Eiweifsstoffe durch Erhitzen der Diffusionssäfte auf 85 bis 90°. Die darauf folgende Filtration geschieht nicht durch Filterpressen, weil Gewebe durch den schleimigen Niederschlag sehr schnell verstopft werden, sondern durch Crin d'Afrique, das zwischen weitmaschigen Drahtgittern angebracht ist. *O. H.*

L. Lachaux. Ueber die Anwendung des Calciumbisulfits in der Zuckerfabrikation [4]). — Der geringe Erfolg, den man mit der Verwendung von saurem schwefligsaurem Kalk als Reinigungsmittel der Zuckersäfte bisher erzielte, hat nach dem Verfasser seinen Grund darin, dafs man das saure Sulfit zu alkalischen Lösungen setzte (Säfte der zweiten Carbonisirung und Syrupe), wobei sich

---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 691, Auszug; Ber. 26, 4, 328, Referat. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, Patente, 216. — [3]) Daselbst, S. 873, Auszug. — [4]) Daselbst, S. 865—868.

alsbald unlöslicher neutraler schwefligsaurer Kalk niederschlug. Das saure Calciumsulfit ist als eine Lösung von neutralem Salz in überschüssiger schwefliger Säure zu betrachten; nur die letztere wirkt reinigend und zwar durch Antisepsis. Man mufs das Reinigungsmittel daher auf neutrale oder schwach saure Säfte wirken lassen, am besten bei der Diffusion. Die frischen Rübenschnitzel sind damit zu benetzen im Augenblick, wo sie in den Diffusator fallen. Man verwendet 1 Liter concentrirte Sulfitlösung (44 g Schwefeldioxyd enthaltend), mit 10 Liter Wasser verdünnt, auf 1 Tonne Rüben. Man erzielt dadurch weit hellere Säfte und Schnitzel und Reinigung des Saftes von organischen Nichtzuckerstoffen. Invertirend wirkt die schweflige Säure unter den Verhältnissen der Praxis nicht. Durch freie schweflige Säure läfst sich das saure Calciumsulfit nicht ersetzen, weil jene sich sehr rasch zu Schwefelsäure oxydirt, welche dann nicht durch Kalk entfernt würde. *O. H.*

Rousseau. Neues Verfahren zur Entfärbung von Rohzucker, Zuckersäften und Syrup[1]). Franz. Pat. Nr. 229713. — Geschieht mit Wasserstoffhyperoxyd. *O. H.*

Dupont und Gallois. Verfahren zur Reinigung der Säfte und Abläufe von Runkelrüben und Zuckerrohr bei der Diffusion oder auf den Mühlen[2]). Franz. Pat. Nr. 226835 vom 25. März 1893. — Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren, die Rübensäfte, Zuckerrohrsäfte und die Abläufe der ersten Krystallisation in der Diffusion oder auf den Prefsmühlen zu reinigen durch die auf einander folgende Anwendung von schwefliger Säure, Calciumbisulfit, oder löslicher Calciumphosphate einerseits und von Kalk oder Baryt andererseits. *O. H.*

Curely. Verfahren zur Reinigung und Entfärbung der Zuckersäfte und Syrupe in der Rohzuckerfabrikation, Raffinerie, Saccharat- und Glucosefabrikation[3]). Franz. Pat. Nr. 226477 vom 10. März 1893. — Das Verfahren beruht auf der gemeinschaftlichen Anwendung von Eisensulfat und Baryt. Bei der Rohzuckerfabrikation oder Raffinerie versetzt man die Rüben- oder Zuckerrohrsäfte, oder die Syrupe jeder Concentration zuerst mit einer concentrirten Eisensulfatlösung und dann mit concentrirter Barytlösung in äquivalentem Verhältnifs. Es fallen organische Stoffe aus, und die Flüssigkeiten werden entfärbt. In der Saccharatfabrikation zersetzt man das Baryumsaccharat mit Eisensulfat statt durch Kohlen-

[1]) Monit. scientif. [4] 7, 334—335. — [2]) Daselbst, Patente, S. 184—185. — [3]) Daselbst, S. 184.

säure. Die Anwendung von Kalk und Kohlensäure in der Zuckerfabrikation fällt weg. Man kann das Eisensalz auch schon in den Diffusionsapparat einführen und den Baryt den diffundirten Säften zusetzen. *O. H.*

Edmund O. v. Lippmann. Soxhlet's neues Raffinationsverfahren [1]). — Dieses patentirte Verfahren zur Klärung von Zuckerlösungen macht die Knochenkohle entbehrlich. In den (bereits chemisch gereinigten) Säften werden Kieselguhr und reines Holzschleifmehl, von jedem ein oder einige Zehntel Procent, suspendirt, worauf man die Säfte durch Filterpressen gehen läfst. Die Klärung wird kalt vorgenommen, wodurch die beim bisherigen Verfahren unvermeidliche Zuckerzerstörung durch Wärme wegfällt. — In Folge vorstehender Mittheilung bringt F. G. Wiechmann [2]) verschiedene ihm u. A. in den Jahren 1883 bis 1887 ertheilte Patente [3]) auf die Verwendung von Kieselguhr und Sägespänen bei der Zuckerraffination in Erinnerung. *O. H.*

Max Müller und Friedr. Ohlmer. Beiträge zur Schnitzeltrocknung [4]). — Die Abhandlung enthält eine kritische Besprechung der verschiedenen Methoden zum Trocknen der ausgelaugten Rübenschnitzel. Dabei zeigt der Verfasser durch neue Analysen, dafs beim Auspressen der Nafsschnitzel in dem Ablaufwasser sehr viel Nährstoffe verloren gehen. Das unfiltrirte Ablaufwasser der Büttner und Meyer'schen Pressen enthält etwa 0,5 Proc. organische Trockensubstanz; die suspendirten Bestandtheile bestehen zu 25 Proc. ihres Trockenrückstandes aus Proteïnsubstanzen. *O. H.*

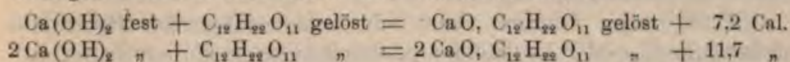
A. Nugues. Contribution à l'étude des sels mélassigènes [5]). — Melassebildner sind folgende Salze in aufsteigender Stärke: Salpeter, Soda, Pottasche, Aetzkali und Aetznatron. Dagegen begünstigen die Krystallisation des Zuckers in aufsteigender Stärke folgende Salze: Chlorkali, essigsaures Kali, schwefelsaures Kali, Natronsalpeter, milchsaures Kali, Kochsalz, gluconsaures Kali, milchsaures Natron, Glaubersalz, gluconsaures Natron, essigsaures Natron, salpetersaurer Kalk, milchsaurer Kalk, gluconsaurer Kalk, essigsaurer Kalk und Chlorcalcium. *Rh.*

P. Petit. Ueber die Kalksaccharosate [6]). — Wenn man im Calorimeter Lösungen von Rohrzucker und Chlorcalcium mischt, dann die dem letzteren äquivalente Menge Natronlauge eingiefst,

---

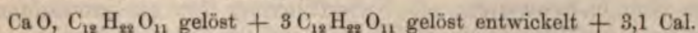
[1]) Chemikerzeit. **17**, 1195. — [2]) Daselbst, S. 1417—1418. — [3]) Daselbst **10**, 795; **11**, 696. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 142—148. — [5]) Monit. scientif. [4] 7, 871—872. — [6]) Compt. rend. **116**, 823—826.

so kann man die Reactionswärme messen. Nach Anbringung der nöthigen Correctionen findet der Verfasser bei 7°:



$$Ca(OH)_2 \text{ fest} + C_{12}H_{22}O_{11} \text{ gelöst} = CaO, C_{12}H_{22}O_{11} \text{ gelöst} + 7{,}2 \text{ Cal.}$$
$$2\,Ca(OH)_2 \;\text{"} + C_{12}H_{22}O_{11} \;\text{"} = 2\,CaO, C_{12}H_{22}O_{11} \;\text{"} + 11{,}7 \;\text{"}$$

Da eine weitere Vermehrung des Kalkes weder die Temperatur, noch die gelöste Kalkmenge erhöht, so kann man schliefsen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur nur die beiden Verbindungen mit 1 CaO und 2 CaO bestehen. Letztere wird übrigens durch Wasser zersetzt. Verdünnte, bis zu 4 proc. Zuckerlösung vermag nur 1 Mol. Kalk auf 1 Mol. Zucker aufzunehmen; mit steigender Concentration wächst die gelöste Kalkmenge und würde erst bei unendlicher Concentration zwei Moleküle betragen[1]). Das Monocalciumsaccharosat verbindet sich übrigens unter Wärmeentwickelung mit weiteren Zuckermengen; das Maximum derselben wird erreicht bei dem Verhältnifs:



$$CaO, C_{12}H_{22}O_{11} \text{ gelöst} + 3\,C_{12}H_{22}O_{11} \text{ gelöst entwickelt} + 3{,}1 \text{ Cal.}$$

Durch Erhitzen von Zuckerkalklösung das feste Tricalciumsaccharosat[2]) zu erhalten, gelang dem Verfasser nicht. Der ausgeschiedene Niederschlag hatte die Zusammensetzung eines Dicalciumsalzes und unterschied sich von der bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Verbindung durch viel geringere Löslichkeit in Wasser (etwa 1:100). *O. H.*

Theodor Koydl. Der Einflufs des Nichtzuckers auf die Fällbarkeit des Zuckers durch Kalk unter den Bedingungen des Ausscheidungsverfahrens[3]). — Der in der Praxis des Verfassers eingetretene Fall, dafs sehr stark polarisirende Zuckerlauge der Ausscheidung grofse Schwierigkeiten entgegensetzte, führte zunächst zu einer Untersuchung, welche feststellte, dafs die hohe Polarisation thatsächlich von Zucker herrührte. Dann wurde untersucht, welche Salze durch ihre Anwesenheit die Fällung stören. Es wurde gefunden, dafs dies solche thun, deren Säure ein unlösliches Kalksalz und deren Base ein lösliches Saccharat bilden, wie z. B. Kaliumoxalat. *v. Lb.*

B. Mittelmann. Reinigung der Zuckersäfte durch pulverförmiges Kalkhydrat[4]). — Verfasser beweist durch Versuche, dafs gelöschter Kalk in Pulverform ein im Verhältnifs von 100:70

---

[1]) Vgl. Berthelot, JB. f. 1856, S. 636. — [2]) Péligot, JB. f. 1851, S. 549; f. 1858, S. 484; v. Lippmann, JB. f. 1883, S. 1736. — [3]) Chem. Centr. **65**, I, 123—124; Oest.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landw. **22**, 682—693. — [4]) Monit. scientif. [4] **7**, 868—869.

gröfseres Reinigungsvermögen besitzt, als die gleiche Menge in Form von Kalkmilch angewandt. *O. H.*

M. Hönig. Studien über die Aufarbeitung der Strontianrückstände [1]). — Bei der Melassenentzuckerung nach dem Strontianverfahren geben die Rückstände nach der zweiten Regeneration keine verwerthbaren Mengen von Strontian mehr ab, weil dieses gröfstentheils nicht mehr als Carbonat, sondern als Silicat, Aluminat, Sulfat und Phosphat darin enthalten und durch gröfsere Mengen von Calcium-, Eisen-, Aluminiumverbindungen und Sand verunreinigt ist. Verfasser empfiehlt ein neues, einen Kreisprocefs bildendes Verfahren zur Aufarbeitung der Strontianrückstände, das sich in folgende drei Operationen gliedert: 1. Umwandlung der Oxyde, Sulfate und Phosphate von Strontium und Calcium in Carbonate durch Digeriren der fein gemahlenen Rückstände bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniumcarbonat unter Einleiten von Kohlensäure. 2. Ueberführung der so entstandenen Carbonate in Chloride durch Kochen mit Ammoniumchlorid, wobei eine den in Lösung gebrachten Chloriden äquivalente Menge von kohlensaurem Ammonium entweicht. 3. Fällung der gelösten Chloride mittelst kohlensauren Ammoniums, das bei der zweiten Operation gewonnen wird. Die Rentabilität des Verfahrens hängt davon ab, dafs die Ammoniakverluste auf das geringste Mafs beschränkt werden. *O. H.*

Du Beaufret. Verwendung des Baryts in der Zuckerfabrikation [2]). — Verfasser empfiehlt statt der üblichen Behandlung mit Kalk, die Diffusionssäfte mit Barythydrat und Eisenvitriol zu reinigen. Das zunächst ausfallende Eisenhydroxydul geht beim Erwärmen des Saftes auf 80° an der Luft in Eisenhydroxyd über, welches seinerseits die Entfärbung und organische Reinigung der Zuckersäfte durch Oxydation bewirkt. Hierbei reducirt es sich wieder zu Oxydul, und der Vorgang wiederholt sich. Wenn man den Baryt in kleinem Ueberschufs anwendet, so dafs vor der Filtration noch schwach alkalische Reaction herrscht, dann bleibt kein Eisen in Lösung und ist zum Schlusse nur noch der Rest des Baryts durch Kohlensäure zu entfernen. *O. H.*

H. Zscheye und C. Mann. Fällung von Baryumsaccharat aus Zuckerlösungen mit Chlorbaryum und ätzendem Alkali [3]). D. R.-P. Nr. 67904. — Die Zuckerlösung wird bei 50 bis 100°

---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 672—674, Auszug; Oest.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landw. 21, 931—936. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, 874—875, Auszug. — [3]) Ber. 26, Ref., 567.

mit Chlorbaryum und Kalilauge versetzt, wodurch unlösliches Baryumsaccharat ausfällt. Dieses wird ausgewaschen und mit Kohlensäure zersetzt. *O. H.*

Edmund O. v. Lippmann. Kleinere Mittheilungen [1]. — 1. Ueber ein Zersetzungsproduct des Zuckerkalkes. Wie bekannt, zersetzt sich das „dreibasische Kalksaccharat" (besser = saccharosat, um Verwechselungen mit zuckersaurem Salz zu vermeiden) beim Aufbewahren, und zwar um so rascher, je mehr Wasser und je weniger überschüssigen Kalk es enthält [2]. Aus einem Trisaccharosate, welches aus reinem Zucker und Kalk bereitet, dann zwei Jahre lang aufbewahrt worden war, konnte Verfasser krystallisirende, bei 136° unter Zersetzung schmelzende *Acetondicarbonsäure* [3], $C_5H_6O_5$, isoliren. Auch eine im Fabrikbetrieb gemachte Beobachtung spricht dafür, dafs der Zuckerkalk dem Aceton nahestehende Spaltungsproducte liefert. — 2. Ueber einige Zersetzungsproducte des Rohrzuckers. Bei der Fabrikation von Candiszucker aus reinem weifsem Krystallzucker tritt bisweilen ein schwaches Sauerwerden ein, das von der Bildung bemerkenswerther Zersetzungsproducte begleitet sein kann. Neben geringen Mengen den Fruchtäthern ähnlich riechender Stoffe wurde etwas *Dimethylfurfuran* [4], C_6H_8O, aufgefunden, das vollständig dem sogenannten Metaceton glich. Von aliphatischen Säuren wurden *Trioxybuttersäure*, $C_4H_8O_5$, und eine Säure $C_5H_8O_7$, vermuthlich eine *Trioxyglutarsäure*, isolirt. Diese schmolz bei 125° und drehte $[\alpha]_D = + 20,8^0$ [5]. Weiterhin wurde in gröfserer Menge eine syrupförmige, vermuthlich mit Maumené's *Hexepinsäure* [6], $C_6H_{12}O_8$, übereinstimmende Säure erhalten. Verfasser hat die Oxydation des Rohrzuckers mit Kaliumpermanganat nach Maumené wiederholt, bestätigt seine Beobachtungen, hält aber dessen Diëpinsäure [7] für Glyoxylsäure, die Triëpinsäure für Oxybrenztraubensäure [8], $C_3H_4O_4$. — Von aromatischen Verbindungen wurden in der sauer gewordenen Zuckerlösung *Brenzcatechin* und *Protocatechusäure* gefunden. — 3. Ueber eine stickstoffhaltige Säure aus Rübensaft. Bei der Verarbeitung schlecht erhaltener Rüben in einer Zuckerfabrik bildeten sich schwer lösliche Ausscheidungen,

---

[1]) Ber. 26, 3057—3063. — [2]) Ber. 16, 2765. — [3]) JB. f. 1884, S. 1144. — [4]) Vgl. JB. f. 1889, S. 1552. — [5]) Danach scheint sie der optische Antipode der Trioxyglutarsäure aus Arabinose (JB. f. 1888, S. 2310) zu sein, dessen Bildung durch Oxydation sowohl des Traubenzuckers als des Fruchtzuckers die Zuckerformeln E. Fischer's, Ber. 24, 2685, als möglich voraussehen lassen. Vgl. auch Wohl, dieser JB., S. 859, *O. H.* — [6]) JB. f. 1872, S. 786; f. 1886, S. 1875. — [7]) JB. f. 1878, S. 919. — [8]) Ber. 24, 400.

woraus Verfasser *Citrazinsäure*[1]), $C_6H_5NO_4$, isoliren konnte. — 4. Berichtigungen. Die Beobachtung, dafs schleimsaures Ammoniak (und noch besser zuckersaures Ammoniak) durch Spaltpilze unter Entwickelung von *Pyrrol*[2]) vergohren wird, ist schon 1879 von Ciszkiewicz in einer Dissertation veröffentlicht worden. — *Hydrokaffeesäure*[3]) schmilzt bei 140°. *O. H.*

E. Winterstein. Zur Kenntnifs der Trehalose[4]). — Verfasser findet, dafs die Trehalose[5]) erst bei sechsstündigem Erhitzen mit 5proc. Schwefelsäure vollständig invertirt wird. Man erhält dann 94,5 Proc. Glucose. Dafs diese ausschliefslich aus Dextrose besteht, wurde durch fractionirte Krystallisation, Bestimmung des Drehungsvermögens der einzelnen Fractionen, der Mengen von zuckersaurem Silber, welche sie bei der Oxydation liefern, und andere Proben bewiesen. *O. H.*

Em. Bourquelot. Ueber ein neues lösliches Ferment, welches Trehalose in Glucose spaltet[6]). — Man züchtet den Schimmelpilz Aspergillus niger auf Raulin'scher Flüssigkeit bis zu reichlicher Fructification, spült die Cultur unten mit Wasser ab, zerreibt sie mit Sand und läfst die Mischung fünf bis sechs Stunden mit 95grädigem Alkohol stehen. Dann wird der Rückstand abfiltrirt, zwischen Filtrirpapier abgeprefst und im Vacuum getrocknet. Die trockene Masse wird mit Wasser verrieben und nach einiger Zeit filtrirt; aus der wässerigen Lösung wird das Ferment mit Alkohol ausgefällt und im leeren Raume getrocknet. Durch dieses Ferment wird Trehalose [Mycose][7]) vollständig in 2 Mol. d-Glucose gespalten. Invertin, Diastase und Emulsin wirken auf Trehalose nicht ein. Aber das wie angegeben bereitete Ferment spaltet nicht nur Trehalose, sondern auch Maltose; es mufs darin ein neues Ferment *Trehalase* neben *Maltase*[8]) angenommen werden. Die Wirkung auf Trehalase hört bei 63° auf, während die Wirkung auf Maltase erst zwischen 74 und 75° verschwindet. *O. H.*

A. Aulard. Beiträge zur Kenntnifs der Raffinose und ihrer Zersetzungsproducte[9]). — In Beantwortung einiger von der Association belge aufgestellter Fragen kommt der Verfasser zu folgenden Resultaten. Die einzige übliche Methode zur Bestimmung von Raffinose im Rübenzucker ist die von Clerget in der von

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1162; f. 1887, S. 822. — [2]) Ber. 25, 3218. — [3]) Daselbst, S. 3220. — [4]) Ber. 26, 3094—3098. — [5]) JB. f. 1857, S. 502; f. 1858, S. 487; f. 1891, S. 2175; Ber. 24, Ref., S. 554. — [6]) Compt. rend. 116, 826—828. — [7]) JB. f. 1857, S. 501; f. 1858, S. 485; f. 1876, S. 868; f. 1889, S. 2110; f. 1890, S. 2187; f. 1891, S. 2175; Ber. 24, Ref., 554. — [8]) JB. f. 1890, S. 2362. — [9]) Biederm. Centr. 22, 703—704, Auszug.

Herzfeld[1]) angegebenen Abänderung. In den Rohzuckern, welche den Raffinerien geliefert werden, ist Raffinose nicht vorhanden, sondern nur in den Producten der Melasseentzuckerung. Die Raffinose beeinflufst die Krystallisation des Rohrzuckers keineswegs in störender, sondern in günstiger Weise, indem sie in dem unkrystallisirbaren Endproducte an Stelle der Saccharose tritt. Die Krystallisation ist nicht von der Gegenwart der Salze, sondern nur von der Viscosität der Lösung abhängig, welche allein durch die Anwesenheit löslicher organischer Kalkverbindungen bedingt ist. Die Raffinose ist als Zucker anzusprechen, wenn der Melassecoëfficient (Sättigungsgrad einer Melasse) berechnet werden soll. *O. H.*

Em. Deltour. Raffinose[2]). — Die durch optische Untersuchung in der Melasse gemessene Raffinose ist zum Theil gar keine. Die gegenwärtigen Methoden gestatten eine exacte Messung des Raffinosegehaltes der Rübe nach dem Verfasser überhaupt nicht. *v. Lb.*

Kohlehydrate $C_5H_{10}O_5$, Gummiarten, Humussubstanzen.

J. Dreyfufs. Ueber das Vorkommen von Cellulose in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen[3]). — Werden die Ergebnisse der Literatur zusammengefafst, so ergiebt sich, dafs hinsichtlich der Bacterien keine unanfechtbaren Versuche über Cellulose aufser denen von A. Brown existiren und dafs, was die höheren Pilze betrifft, Uneinigkeit besteht, ob sie gewöhnliche oder Pilzcellulose enthalten. Diese Fragen behandeln die angestellten Versuche. Die Untersuchungsobjecte wurden mit Wasser gewaschen, mit Alkohol, Aether, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge extrahirt, der Rest wurde mit concentrirtem Aetzkali auf 180° erhitzt. Bleibt nach dem Behandeln der Masse mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, der nach Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Kochen der verdünnten Lösung den Nachweis von Traubenzucker gestattet, so darf der unlösliche Rückstand als Cellulose betrachtet werden. Eine Polyporusart lieferte nach diesem Verfahren Dextrose und Pentosen; die Cellulose dieses Pilzes besteht daher aus den Anhydriden dieser Zuckerarten. Agaricus campestris enthält eine Cellulose, die haupt-

---

[1]) JB. f. 1890, S. 2521. — [2]) Chem. Centr. 65, I, 521. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 18, 358—379.

sächlich aus dem Anhydrid der Dextrose besteht. Verkäste Lymphdrüsen enthalten Cellulose, die bei der Hydrolyse Dextrose liefert, wahrscheinlich ist dieselbe auf die vorhandenen Bacterien zurückzuführen. Bacillus subtilis, Eiterbacillen und Aspergillus glaucus enthalten auch Cellulose, welche Dextrose liefert. — Wenn es auch noch nicht gelungen ist, für verschiedene Bacterien verschiedene Cellulosen als für die einzelnen Arten charakteristische Bestandtheile nachzuweisen, so mufs doch, da E. Schulze gezeigt hat, dafs verschiedene Pflanzen verschiedene Cellulosen enthalten können, und bei dem obigen Befunde der beiden höheren Pilze, die Möglichkeit einer chemischen Unterscheidung mancher Bacterien zugegeben werden. Insbesondere ist es nicht ausgeschlossen, dafs auf diese Weise der Streit über die Identität oder Nichtidentität mancher Bacterien einem Ausgleiche näher gebracht werden kann. — Bezüglich der Färbung wurde constatirt, dafs nach der Behandlung mit Natronlauge die Bacterien und Schimmelpilze sowohl, wie die Fasern der grofsen Pilze nur an ganz vereinzelten Stellen sich färbten, offenbar dort, wo die Lauge nicht genügend gewirkt hatte. Der die Farbe bindende Bestandtheil ist also in verdünnter Natronlauge löslich, in Alkohol, Aether und verdünnter Mineralsäure dagegen unlöslich; vielleicht sind die Nucleïne diese Farbstoff bindenden Körper. *Ld.*

E. Winterstein. Zur Kenntnifs der Thiercellulose oder des Tunicins[1]. — Die Mäntel der Tunicaten bestehen zum grofsen Theile aus einer stickstofffreien Substanz, die von verschiedener Seite bereits untersucht worden ist und als Thiercellulose oder nach Berthelot als Tunicin bezeichnet wird. Da die Angaben über diesen Körper aber ziemlich stark von einander abweichen, so hat der Verfasser eine eingehende Untersuchung über das Tunicin ausgeführt, wobei er zu folgenden Resultaten kommt: Das *Tunicin* stellt eine der Pflanzencellulose sehr nahe verwandte, vielleicht sogar mit derselben identische Substanz dar. Sie besitzt die Elementarzusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, giebt die charakteristische Blaufärbung mit Jod, löst sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit concentrirter Schwefel- und Salpetersäure eine Nitroverbindung, die der Nitrocellulose gleicht, und liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker, dem eine geringe Menge eines anderen Zuckers beigemengt ist. Dafs die Thiercellulose, wie Berthelot angiebt, eine gröfsere Resistenzfähigkeit gegen Säuren als die Pflanzencellulose besitzt, konnte nicht bestätigt werden. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**. 43—56.

Eugène Gilson. Die Krystallisation der Cellulose[1]). — Verfasser versteht unter Cellulose das oder die Kohlenhydrate der Membran, die in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind, sich in concentrirter Schwefelsäure lösen und sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure mit Jod blau färben. Läfst man Gewebeschnitte mit Cellulosereaction einige Zeit in Berührung mit Schweizer'schem Reagens, wäscht sie dann vorsichtig mit Ammoniak, das die Kupferverbindungen löst und die Cellulose allmählich fällt, hierauf mit Wasser aus, so beobachtet man im Inneren der Zellen theils Sphärokrystalle, theils krystallinische Arborescenzen. Diese krystallinischen Ausscheidungen geben die Cellulosereactionen. Zu dem Versuche sind möglichst stärkefreie Zellen zu wählen und ihres Inhaltes durch geeignete Behandlung vorher zu berauben. Die Reaction wurde mit gleichem Erfolge an einer sehr grofsen, theils den Phanerogamen, theils den Kryptogamen angehörenden Reihe von Objecten angestellt. Baumwolle, Holz und thierische Cellulose (Tunicin) liefsen sich ebenfalls ganz oder theilweise in Krystalle verwandeln. Objecte, wie die Samenkörner von Coffea arabica, welche sogen. Reservecellulose enthalten, lassen die Anwesenheit von zwei verschiedenen Substanzen in der Membran erkennen, wovon die eine sich mit Chlorzink-Jod blau färbt und ganz wie die Cellulose parenchymatischer Gewebe krystallisirt, während die andere sich nicht färbt und nicht krystallisirt. Die Krystallisationen haben immer denselben Charakter und besitzen alle Eigenschaften der Cellulose; folglich erscheint diese als chemisch einheitlich. Alle Membranen enthalten Cellulose, daneben aber immer noch beträchtliche Mengen anderer Substanzen, die sich mit Chlorzinkjod nicht färben. Die Cellulose krystallisirt stets im Inneren der Zelle, woraus hervorgeht, dafs sie im inneren Theile der Membran abgelagert ist und, im Schweizer'schen Reagens gelöst, wenig oder gar nicht durch die Membran diffundirt. Hierdurch erklärt sich die Annahme der Paracellulose von Fremy[2]), welche erst nach Einwirkung von Säuren sich in Schweizer's Reagens lösen soll. Die Säuren lösen nur die anderen Elemente der Membran auf, wonach die Cellulose in das Lösungsmittel übergeht. — Um die Cellulose im Glase krystallisirt zu erhalten, überläfst man eine Lösung von reiner Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak in einem unvollkommen geschlossenen Gefäfs sich selbst, wobei das Ammoniak

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 530—531, Auszug. — [2]) Compt. rend. 83, 1136. In der Abhandlung von Gilson steht unrichtig „Metacellulose".

allmählich entweicht und Cellulose sowie Kupferoxyd ausfallen. Man löst das Kupferoxyd in Salzsäure; die zurückbleibende Cellulose besteht aus Sphärokrystallen. Durch Säuren wird daraus nur Dextrose gebildet. Die Mannosocellulose von E. Schulze ist ein Gemisch von Cellulose und einem anderen Kohlenhydrat, das Verfasser *Paramannan* nennt und ebenfalls in Sphärokrystallen dargestellt hat. Die Membran aller vegetabilischen Zellen, mit Ausnahme wahrscheinlich der Pilze, enthält Cellulose. Dieselbe findet sich überall in freiem Zustande aufser vielleicht in den verholzten Membranen, wo sie in Verbindung mit einem anderen Kohlenhydrat oder einem verwandten Körper zu bestehen scheint.

O. H.

Leo Vignon. Action absorbante du coton sur les solutions étendues de sublimé. Action du coton sur le sublimé absorbé en solutions étendues[1]). — Wenn man gebleichte Baumwolle mehrere Stunden lang in ein Bad von 1 pro Mille Sublimat taucht, so beobachtet man nach dem Entfernen der Baumwolle eine Verminderung des Gehaltes an Quecksilber, während der Gehalt an Salzsäure ungefähr der gleiche geblieben ist. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs etwa 10 g Baumwolle in 200 ccm 1 pro Mille Sublimatlösung verschieden lange bei Zimmertemperatur digerirt wurden. Die von der Faser aufgesaugten 20 ccm Lösung enthielten immer die 1 pro Mille entsprechende Menge Salzsäure, aber bedeutend mehr Quecksilber. Das Chlor wurde als Chlorsilber, das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt. Die Baumwolle scheint demnach auf Sublimat dissociirend zu wirken unter Bildung von Quecksilberoxyd und Salzsäure und sich mit dem Metalloxyd zu verbinden. Dafs das Quecksilber sich in drei verschiedenen Formen in der Baumwolle befindet, geht aus folgenden Versuchen hervor. Wäscht man die so getränkte und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Baumwolle 12 Stunden lang mit Wasser von 15°, so geht ein Theil des Quecksilbers als Sublimat in Lösung. Behandelt man dann die Baumwolle mit 10 proc. Salzsäure, so geht ebenfalls ein Theil Quecksilber in Lösung und zwar so weit es als Oxyd vorhanden ist. Der Rest des Quecksilbers wird nach kurzem Kochen mit 10 Proc. Kochsalzlösung entfernt, war also als Calomel vorhanden. Die Verhältnisse der drei Formen sind etwa 25 : 65 : 10. Die Bestimmungen wurden alle colorimetrisch ausgeführt. Erwärmt man die Baumwolle nach dem Trocknen mehrere Stunden lang auf

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 502—504, 506—508.

60°, so erhöht sich der Calomelgehalt auf Kosten der beiden anderen Formen, wahrscheinlich nach der Gleichung: $HgCl_2 + HgO = Hg_2Cl_2 + O$. Der Sauerstoff wird unter Bildung von Oxycellulose von der Baumwolle aufgenommen. Diese Ergebnisse sind von Bedeutung bei der Verbandstofffabrikation. *Ldt.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan u. C. Beadle. Thiokohlensäureester der Cellulose[1]). — Die Widerstandsfähigkeit der Cellulose gegen die Hydrolyse widerspricht der Ansicht, dafs die Verbindung aus einem Aggregat einfacher Kohlenhydrate bestehe[2]). Cellulose, welche aus ihrer Lösung in Kupferoxydammoniak gelatinös gefällt wurde, löst sich vollständig in starker Natronlauge und giebt dann mit Benzoylchlorid ein *Tetrabenzoat*, wenn man die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Cellulose zu Grunde legt. Zur Darstellung von *Alkalicellulose*[3]) läfst man gebleichte Baumwolle oder andere Fasercellulose mit ihrem vierfachen Gewicht 15 proc. Natronlauge einige Zeit stehen und prefst sie dann ab. Dieses Product verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff zum *Natriumsalz* einer „*Cellulosethiosulfocarbonsäure*". Die Reagentien werden in dem Verhältnifs $C_{12}H_{20}O_{10} : 4NaOH : 2CS_2 : (30 \text{ bis } 40) H_2O$ angewandt. Man läfst die Alkalicellulose mit dem Schwefelkohlenstoff in einer zugestopften Flasche drei bis fünf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die dann vorhandene Masse schwillt bei Zusatz von Wasser zunächst stark an und löst sich später auf. Durch Ausfällen mit Alkohol oder mit Kochsalzlösung wird das Natriumsalz isolirt. Beim Wiederauflösen des Niederschlages in Wasser erhält man eine aufserordentlich zähe Lösung, welche bei längerem Stehen oder beim Erwärmen auf 80°, oder beim Zusatz von Säuren, sauren Salzen oder Metalloxyden coagulirt. Die coagulirte Cellulose enthält das Natriumhydroxyd und den Schwefelkohlenstoff nicht mehr; sie besitzt die wesentlichen Eigenschaften der normalen Cellulose, scheint jedoch etwas hydratisirt zu sein nach der Formel $2C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$; mit Jod wird sie blau. Die Schwefelkohlenstoffverbindung ist nach der Formel $NaO.XO.CS.SNa$ zusammengesetzt, worin X einen in Bezug auf seine Molekulargröfse variabeln Celluloserest bedeutet. Sie ist sonach das *Natriumsalz* der *Natriumcellulosexanthogensäure*. Wenn sie wiederholt aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt wird, so nehmen Natrium- und Schwefelgehalt in gleichem Ver-

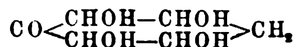
[1]) Ber. **26**, I, 1090—1097; Chem. Soc. J. **63**, 837—845; Bull. soc. chim. [3] **9**, 295—305. — [2]) Franchimont, Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**, 241. — [3]) Mercer, JB. f. 1851, S. 747; Gladstone, JB. f. 1852, S. 823; Crum, JB. f. 1863, S. 783.

hältnifs ab, oder die Cellusoseeinheit X wird gröfser. Mit Quecksilber- und Zinksalzen giebt die Verbindung glänzende gelbe Niederschläge, mit Bleisalzen einen orangegelben. Durch Jodlösung wird ein natriumfreies Thioderivat $XO.CS.S_2.CS.OX$ gefällt. Die Bildung von Cellulosethiocarbonaten läfst auch die Existenz von Kohlensäureestern der Cellulose erwarten. Bezüglich der Constitution der Cellulose bemerken die Verfasser zum Schlufs noch, dafs sie nach Franchimont's Acetylirungsmethode ein *Octoacetat* derselben (bezogen auf C_{12}) und aus dem oben erwähnten Tetrabenzoat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein *Dibenzohexacetat* erhalten haben. Hieraus folge für die Cellulose als einfachste Formel $C_6H_6O(OH)_4$ mit *geschlossener Kohlenstoffkette.* *O. H.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan u. C. Beadle. Neue Cellulosederivate und ihre industriellen Anwendungen [1]. — Im Anschlufs an vorausgehendes Referat sind vorliegender Abhandlung, sowie der Patentbeschreibung [2]) noch folgende Angaben zu entnehmen. Mittelst der Lösung des Natrium-Cellulose-Xanthogenats, unter dem Namen *Viscoid* patentirt, kann man die Cellulose in die verschiedensten festen Formen von den feinsten Häuten bis zur hornähnlichen Masse überführen. Das Viscoid nimmt genau die Form seiner Unterlage an; es wird dann durch Eintauchen in Kochsalzlösung oder Erwärmen zum Coaguliren gebracht; dabei dissociirt es sich in reines Cellulosehydrat, welches die Form beibehält, und thiokohlensaures Natrium, das man mit Wasser herauswäscht. Man kann das Viscoid als Klebestoff an Stelle von Leim, Gummi, Kleister, Kautschuklösung verwenden. Es kann ferner zum Steifen, Appretiren und Füllen von Geweben dienen und besitzt als Füllmaterial den grofsen Vorzug, aus dem gleichen Stoffe wie die Gewebefaser zu bestehen. Die Füllung kann während des Bleichprocesses unmittelbar nach der Behandlung mit kochender Lauge vorgenommen werden; die zugeführte Cellulose widersteht vollkommen den weiteren Operationen, namentlich dem eigentlichen Bleichen. Abgüsse und Formen plastischer Gegenstände, welche mit Viscoid hergestellt werden, behalten beim Eintrocknen ihre Form. Die getrocknete Cellulose bildet eine durchscheinende hornähnliche Masse, welche auf der Drehbank bearbeitet werden kann und sich poliren läfst. Versuche über die Aufnahme von Farbstoffen durch das Cellulosehydrat, über die Verwendung desselben zu Films für photographische Trocken-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 498—501. — [2]) Ber. **26**, IV, 988—989.

platten und über andere Verwendungsarten sind noch nicht abgeschlossen. — Die Verfasser vermuthen, dafs die Cellulose aus Gruppen



zusammengesetzt sei, deren Vereinigung zu complexen Molekülen durch die Radicale CO und CH_2 bewirkt werde, welche sich zu =CH–C(OH)= verbinden. *O. H.*

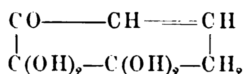
Bevan und Beadle. Neues Verfahren zur Bereitung von löslicher Cellulose [1]). Franz. Pat. Nr. 227034 vom 5. April 1893. — Die Cellulose wird zuerst mit Aetznatron und dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Man imprägnirt die Cellulose mit 15 proc. Natronlauge, so dafs sie nach Entfernung der überschüssigen Lösung noch ihr drei- bis vierfaches Gewicht Alkali enthält. Dann wird die Masse im geschlossenen Gefäfse mit 30 bis 40 Proc. der Cellulose an Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach drei Stunden ist die Reaction beendigt und die Cellulose gelatinös und wasserlöslich geworden. Dieses Product kann die Cellulose freiwillig nach einiger Zeit zurückbilden, oder wenn man es in Lösung auf 80 bis 100° erhitzt. *O. H.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan und C. Beadle. Die Chemie der Pflanzenfasern. Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen [2]). — Nach den Verfassern sind in der Jutefaser, dem einfachsten Typus der Verholzung, die normalen Cellulosemoleküle durch Keto-R-Hexengruppen verknüpft. Bei der Behandlung mit Chlor werden die letzteren Gruppen in Chinonchloride übergeführt, welche sich in Natriumsulfitlösung auflösen. Dabei bleibt in der Menge von 75 bis 80 Proc. des ursprünglichen Gewichtes eine glänzend weifse Faser zurück, ein Gemenge von *α-* und *β-Cellulose.* Dagegen bleiben bei der Digestion der Jutefaser mit verdünnter Salpetersäure bei 70 bis 80°, oder beim Erhitzen derselben mit Bisulfitlösung auf 130 bis 150° nur 60 bis 63 Proc. zurück, die *α-Cellulose.* Beide Verbindungen sind *Oxycellulosen.* In einer Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew., welche mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, lösen sich die Oxycellulosen vollständig auf und geben nach dem Verdünnen beim Destilliren gröfsere Mengen von Furfurol. Auf diese Weise behandelt, lieferten Strohcellulose 14,5, Holz-, sowie beide Arten von Jutecellulose 6 Proc. Furfurol; dagegen gaben gebleichte Baumwolle nur 0,2, Flachs 0,7, Rhea 0,5 Proc. Die Ausbeute an Furfurol

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, Patente 209. — [2]) Ber. 26, III, 2520—2533.

scheint dem Oxydationsgrade der Cellulosen proportional zu sein. Als 4,7 g Baumwolle mit 1,5, mit 3,0 und 4,5 g Chromsäure oxydirt wurden, stieg die darauffolgende Furfurolausbeute auf 4,1, 6,3 und 8,2 Proc. Aber auch Milchzucker, Rohrzucker und Stärkemehl geben, wenn man sie zuerst mit verdünnter Chromsäurelösung oxydirt, bei der hydrolytischen Destillation grofse Mengen (von 4 bis 11 Proc.) Furfurol. Die Bildung von Furfurol aus einem Kohlenhydrate bei der Hydrolyse kann sonach nicht als Beweis für die Anwesenheit einer Pentosengruppe dienen. — Das oben erwähnte Gemenge von α- und β-Cellulose aus Jutefaser enthält 1,2 Proc. Methoxyl OCH_3; da die reine α-Cellulose davon frei ist, so mufs der Methoxylgehalt der β-Cellulose etwa 6 Proc. betragen, entsprechend der Formel $C_{17}H_{29}O_{15}.OCH_3$. — Die Alkalien und beständigeren Säuren in verdünnter Lösung hydrolysiren alle constituirenden Gruppen der Jutefaser gleichzeitig. Salpetersäure und Bisulfite reagiren synthetisch mit den Nichtcellulosebestandtheilen und hydrolysiren gleichzeitig die β-Cellulose. Bei der Chlorirung läfst sich durch Lösungsmittel ein Chlorderivat $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ ausziehen, welches Mairogallol oder Leukogallol in Verbindung mit einer Furfurol und Essigsäure liefernden Gruppe enthält. Zieht man von der verdreifachten Formel des Chlorderivates die Leukogallolformel ab, so bleibt die Formel des chlorfreien Complexes: $3C_{19}H_{18}Cl_4O_9 - C_{18}H_6Cl_{12}O_9 = C_{39}H_{48}O_{18} = 3C_{13}H_{16}O_6$. Die beiden neben α- und β-Cellulose vorhandenen Bestandtheile der Fasersubstanz sind somit das empirische Aggregat $C_{13}H_{16}O_6$ und das Keto-R-Hexenderivat, wovon Verfasser annehmen, dafs es Gruppen von der allgemeinen Form



enthalte, welche durch die Hydroxylgruppen condensirt seien. Die rohe Faser liefert beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure 9,2 Proc., die chlorirte 9,6 Proc. Furfurol, welches fast ausschliefslich aus der Gruppe $C_{13}H_{16}O_6$ stammt. Die Jutefaser enthält 4,5 Proc. Methoxyl, oder 14,4 Proc. im Nichtcellulosebestandtheil; dies entspricht $2OCH_3$ in der Formel $C_{19}H_{22}O_{10}$ [1]). Die Zusammensetzung der Faser läfst sich durch folgende Tabelle ausdrücken:

---

[1]) Warum das Lignon an einigen Stellen der Abhandlung die Formel $C_{19}H_{22}O_{10}$ hat, sonst aber $C_{19}H_{22}O_9$, ist nicht ersichtlich.

Jutefaser:

Cellulose $3C_6H_{10}O_5 + H_2O$	α-Cellulose	60 bis 65 Proc.
	β-Cellulose	12 „ 15 „
Nichtcellulose oder Lignon $C_{19}H_{22}O_9$	Keto-R-Hexenderivat $C_6H_6O_3$	7 „ 9 „
	Complex $C_{13}H_{16}O_6$	18 „ 22 „

Wenn man von dem Complex $C_{13}H_{16}O_6$ die darin enthaltenen $2OCH_3$ abzieht, so bleibt die Gruppe $C_{11}H_{10}O_4$, welche bei der Hydrolyse 50 Proc. ihres Gewichtes an Furfurol liefert, jedoch in keiner näheren Beziehung zu den Kohlenhydraten zu stehen scheint. Die Holzfasersubstanz ist nach der Ansicht der Verfasser eine einheitliche Verbindung der constituirenden Gruppen, nicht aber ein Gemenge von Cellulose mit sogen. Ligninverbindungen. *O. H.*

Carl Otto Weber. On the oxydation of cotton in alkaline baths[1]). — Auf experimentellem Wege kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dafs durch die technischen alkalischen Bäder die Baumwolle bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff stärker angegriffen wird als bei Abschlufs dieser Gase. Die Kaliumverbindungen (Hydroxyd und Carbonat) wirken stärker als die analogen Natriumverbindungen. *Hz.*

E. R. Flint und B. Tollens. Notizen über Oxycellulose und über Bornesit[2]). — Die durch Oxydation von Tannenholzsägespänen erhaltene Oxycellulose enthält kein Methoxyl, etwas Fehling'sche Lösung reducirenden Syrup, aber keine krystallisirte Dextrose. Kochende Fehling'sche Lösung wird durch die Oxycellulose reducirt, mit fuchsinschwefliger Säure färbt sie sich violett, es sind also Aldehydgruppen vorhanden. Mit Fuchsinlösung färbt sie sich leicht und intensiv. Die gelblichen Krystalle aus dem Waschwasser einer Kautschukfabrik wurden durch die Analyse als *Bornesit* oder Methylinosit [$C_6H_{11}(CH_3)O_6$] erkannt. Schmelzp. 199 bis 203°, spec. Drehung $(\alpha)_D = +31,16^0$ (dagegen Girard 200° und +32°). Methyl wurde quantitativ nachgewiesen. Gewisse Kautschukarten enthalten also Bornesit oder Methylinosit. *L. H.*

P. Gerald Sanford. Die Gelatineexplosivstoffe[3]). — Der Abhandlung, welche eine ausführliche Beschreibung der Fabrikation der genannten Explosivstoffe enthält, können hier nur einige Notizen von chemischem Interesse entnommen werden. Man unterscheidet *Sprenggelatine*, *Gelatinedynamit* und *Gelignit*. Sprenggelatine besteht nur aus Collodiumwolle [Tetra- und Penta-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 118—119. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 272, 288—290. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 552—560.

nitrocellulose, $C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$; das Hexanitrat, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, bildet die Schiefsbaumwolle] und Nitroglycerin, während die beiden anderen Sorten aufserdem noch Holzstoff und Salpeter enthalten. Die anzuwendende Collodiumwolle mufs von guter Beschaffenheit und in Aetheralkohol zum gröfsten Theil löslich sein. Folgendes ist die Analyse einer sehr brauchbaren Nitrocellulose: Lösliche Baumwolle 99,12 Proc., Schiefsbaumwolle 0,64 Proc., nicht nitrirte Baumwolle 0,24 Proc., Stickstoff 11,64 Proc., Asche 0,25 Proc. Typische Muster der drei Sprengstoffsorten haben folgende Zusammensetzung:

	Sprenggelatine	Gelatinedynamit	Gelignit.
Nitroglycerin	92,94	71,13	60,51
Nitrocellulose	7,06	7,63	4,89
Holzstoff	—	4,26	7,18
Kaliumnitrat	—	16,72	27,42
Wasser	—	0,26	—
	100,00	100,00	100,00

O. H.

L. Paget. Improvements in Pyroxyline solvents and Compounds[1]). Engl. Pat. Nr. 7277 vom 8. April 1893. — Neue Lösungsmittel für Pyroxylin will Paget dadurch erhalten haben, dafs er Gemische von primären Alkoholen mit Schwefelsäure und einer organischen Säure, wie Essigsäure, Salicylsäure etc., destillirt. Das hierbei entstehende Estergemisch soll von einem künstlichen Gemisch derselben Ester sehr verschieden sein und vor allem ein gutes Lösungsmittel für Pyroxylin darstellen. Durch Variation der Alkohole und Säuren und ihrer Mengenverhältnisse erhält er eine Reihe von Lösungsmitteln, welche von mehr oder weniger grofser Anwendbarkeit sind. *Ldt.*

Carl Otto Weber. An experience with pyroxiline[2]). — Um die letzten Spuren Säure aus einer niedrig nitrirten Cellulose auszuwaschen, war ein Wasser benutzt worden, das eine geringe Menge Ammoniak enthielt. Die Cellulose wurde darauf möglichst zwischen Filtrirpapier getrocknet und in einem Ofen auf 70° erhitzt. Nach ungefähr drei Stunden erfolgte eine überaus heftige Explosion. Da reine Dinitrocellulose, um die es sich hier handelte, erst bei 194 bis 198° verpufft, so sucht der Verfasser den Grund der Explosion in der Thatsache zu finden, dafs eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammoniak mit einer geringen Menge Essigsäure beim Concentriren auf dem Wasserbade von selbst

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 620. — [2]) Daselbst, S. 117—118.

explodirt. Beim Trocknen der oben erwähnten Nitrocellulose mag ein wenig Ammoniumnitrat gebildet worden sein, das mit geringen Mengen freier Säure die Explosion veranlafst haben kann. *Hz.*

Kallivoda von Falkenstein und Arnold Boehm. Rauchloses Pulver „Cibalit" [1]). Französ. Patent Nr. 220894 vom 28. Juli 1892. — Durch Behandlung mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium und darauf folgendes Auswaschen mit Salpetersäure wird Cellulose in amorphe, hornartige Form gebracht. Hierauf wird sie mit Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt, zur Zerstörung nicht oder zu wenig nitrirter Cellulose mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure digerirt, vom Mangan befreit, ausgewaschen, geprefst, mit 1 bis 3 Proc. Traganthgummi vermischt und getrocknet. Um diese Nitrocellulose als „rauchloses Pulver" zu verwenden, vermischt man sie mit 5 bis 10 Proc. Kaliumbichromat und formt die Mischung zu Cylindern, die man noch mit Nitroglycerin tränkt. Die Masse hält sich sehr gut, ist nicht hygroskopisch und entzündet sich bei 180°. *O. H.*

Emil Nickel. Ueber die Farbenreaction zwischen Phenylhydrazin und Lignin [2]). — Mit einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin nimmt das *Holz* eine leichte *gelbe* Färbung an, die durch Zusatz von verdünnter Salzsäure sich verstärkt und, wenn man die Holzprobe sich selbst überläfst, nach einer oder mehreren Stunden in ziemlich reines Grün übergeht. *O. H.*

Emil Nickel. Die Farbenreaction des Hydrazinsulfats auf Lignin und einige Aldehyde [3]). — Die kalte Lösung des Sulfates bringt bei ihrer Einwirkung auf *Holz* je nach der Holzart im Laufe einiger Minuten ein deutliches *Hellgelb* von verschiedener Stärke hervor. Läfst man dann 20 proc. Salzsäure auf das Holz einwirken, so geht das Gelb in *Orange* von allmählich zunehmender Stärke über. Vanillinlösung färbt sich zwar mit Hydrazinsulfat ebenfalls gelb und giebt dann mit Salzsäure einen gelben Niederschlag; derselbe zeigt jedoch keinen Farbenwechsel in Orange. Piperonal, Paraoxybenzaldehyd und Salicylaldehyd geben ähnliche Farbenerscheinungen. *O. H.*

Ernst Streeb. Derivate des Lignins [4]). — „Sulfitlauge" wurde mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure und schwefliger

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, Brevets 20. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1209. — [3]) Daselbst, S. 1243—1244. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 184, Auszug. Mitth. d. techn. Vers.-A. Berlin 11, 23—24.

Säure befreit, mit Kalk gesättigt, dessen Ueberschufs mit Kohlensäure entfernt wurde, im Vacuum eingedampft und der so gewonnene hellbraune Syrup mit Alkohol gefällt. Der weifse gummiartige Niederschlag ist das Calciumsalz der *„Ligninsulfonsäure“*, $C_{18}H_{24}SO_{10}$. — Andererseits wurde Fichtenholz nach G. Lange[1]) mit Kalilauge im Oelbade bei 185° eingetrocknet, das Reactionsgemisch mit Wasser aufgenommen und von der Cellulose abfiltrirt. Salzsäure fällte aus dem Filtrat eine *Ligninsäure* als voluminösen Niederschlag. Anscheinend dieselbe Verbindung erhielt Verfasser bei der Behandlung der Abfalllauge der mit Aetznatron arbeitenden Cellulosefabrikation mit Salzsäure. Sie scheint auch mit der aus der Ligninsulfonsäure abgespaltenen Ligninsäure identisch zu sein. *O. H.*

A. Mitscherlich. Erzeugung von Gerbmitteln, Klebstoff und anderen Stoffen durch Osmose der Sulfitzellstofflaugen[2]). D. R.-P. Nr. 72161. — Die Ablauge der Sulfitzellstofffabrikation wird zunächst mit Kalk neutralisirt und das ausfallende Calciumsulfit in der Fabrik wieder verwendet. Bei der dann folgenden Osmose diffundirt ein *gährungsfähiger* Körper, der nach dem Eindampfen der Lösung bis zum spec. Gew. 1,1 mit Hefe *Alkohol* liefert. Wenn man die nicht diffundirte Flüssigkeit durch Ansäuern mit Schwefelsäure vom Kalk befreit, so stellt sie ein billiges und sicher wirkendes *Gerbmaterial* dar. Vermischt man die nicht diffundirte Flüssigkeit dagegen mit soviel Kalk, als sich darin löst, so entsteht eine sehr dickflüssige, als *Eindickungsmittel* verwendbare Masse. Wird endlich die nicht diffundirte Flüssigkeit mit Soda versetzt, vom Calciumcarbonat getrennt, bis zur Hautbildung eingedampft und mit etwas Oxalsäure versetzt, so kann sie als billiger *Klebstoff* an Stelle von arabischem Gummi verwendet werden. *O. H.*

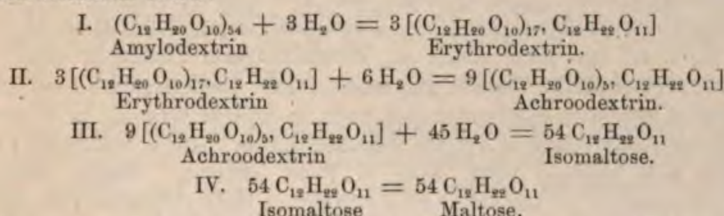
C. van Wisselingh. Ueber Cuticularisation und Cutin[3]). — Cuticularisation und Verkorkung sind wohl verwandt, aber nicht identisch. Das Cutin besteht aus mehreren chemischen Verbindungen, nämlich aus nicht schmelzenden und solchen, die unter 100° schmelzen. Letztere können nachgewiesen werden durch Erhitzen des cuticularisirten Gewebes in Wasser oder Glycerin nach vorheriger Macerirung mit Kalilösung. Die Verseifungsproducte des Cutins ähneln denen des Suberins und enthalten Substanzen, die zwischen 70 bis 80° schmelzen. Sie unterscheiden

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2099, 2487. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 732—733. — [3]) Ned. Kruidk. Archief VI; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 427.

sich aber davon durch das Verhalten gegen Jodreagentien und durch das Fehlen von Phellonsäure. Die eigentliche Cuticula ist gegen Kali bei gewöhnlicher und höherer Temperatur beständiger als das Cutin, ebenso gegen Hitze. Das Cutin wird durch Erwärmen in Glycerin auf 300° zersetzt, die Cuticula dagegen verträgt noch höhere Temperaturen ohne Zersetzung. *Bru.*

C. J. Lintner und G. Düll. Ueber den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung [1]). — Die Verfasser schliefsen aus ihren Versuchen, dafs beim Zerfall der Stärke durch Diastase vom Amylodextrin aus folgende vier Stadien zu unterscheiden seien:



I. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} + 3\,H_2O = 3\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}, C_{12}H_{22}O_{11}]$
Amylodextrin — Erythrodextrin.

II. $3\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}, C_{12}H_{22}O_{11}] + 6\,H_2O = 9\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_5, C_{12}H_{22}O_{11}]$
Erythrodextrin — Achroodextrin.

III. $9\,[(C_{12}H_{20}O_{10})_5, C_{12}H_{22}O_{11}] + 45\,H_2O = 54\,C_{12}H_{22}O_{11}$
Achroodextrin — Isomaltose.

IV. $54\,C_{12}H_{22}O_{11} = 54\,C_{12}H_{22}O_{11}$
Isomaltose — Maltose.

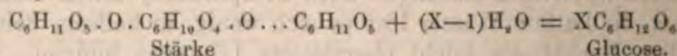
Diese vier Stadien treten nicht getrennt nach einander in der ganzen Masse auf, sondern laufen neben einander her; es ist daher nicht befremdend, dafs man gleich in den ersten Stadien des diastatischen Processes Isomaltose und Maltose nachweisen kann. Ebenso erklären sich die violetten Abstufungen der Jodreaction aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Amylo- und Erythrodextrin. Den Schlufs der Umwandlungen bildet der Uebergang der Isomaltose in Maltose. Der diastatische Procefs verläuft aber mit abnehmender Intensität, so dafs in einem bestimmten Stadium (wenn etwa zwei Drittel des Achroodextrins in Maltose verwandelt sind) selbst unter günstigen Temperaturverhältnissen kein erheblicher Zuwachs an Maltose mehr erfolgt. Aufser den genannten drei Dextrinen und zwei Zuckerarten entstehen keine anderen Stoffe [2]). Die einzelnen Verbindungen werden folgendermafsen charakterisirt: *Amylodextrin*, durch Fällung mit Alkohol dargestellt, ist ein lockeres weifses Pulver und kann aus concentrirten wässerigen Lösungen auch in Sphärokrystallen erhalten werden. In kaltem Wasser löst es sich wenig, in heifsem beinahe in jedem Verhältnifs, leicht übersättigte Lösungen bildend. Sein specifisches Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = 196^0$. Es reducirt

---

[1]) Ber. 26, 2533—2547. — [2]) Die Amyloine oder Maltodextrine von Brown und Morris, JB. f. 1889, S. 136, 2063, sind nach den Verfassern theils Gemenge von Dextrinen mit Isomaltose, theils mit diesen identisch.

Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit Jod-Jodkaliumlösung eine tiefblaue Färbung. — *Erythrodextrin* löst sich leicht in Wasser, kaum in heifsem 50 proc. Alkohol. Aus heifsen, alkoholhaltigen wässerigen Lösungen scheidet es sich in Sphärokrystallen ab. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 196^0$; Jodreaction rein rothbraun. Es reducirt Fehling'sche Lösung deutlich; $R = 1$ Proc. von dem Reductionsvermögen der Maltose. — *Achroodextrin* ist in Wasser sehr leicht, in 70 proc. Alkohol kaum löslich und bildet mitunter sehr zerfliefsliche Sphärokrystalle. Es besitzt einen sehr schwachen süfsen Geschmack, während die beiden anderen Dextrine geschmacklos sind. $[\alpha]_D = 192^0$. Mit Jod giebt es keine Reaction; Reductionsvermögen $R = 10$. — *Isomaltose*, wahrscheinlich $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist bis jetzt nicht in krystallisirtem Zustande erhalten worden. Sie ist in Wasser ungemein leicht löslich und in 80 proc. Alkohol, sowie in Methylalkohol noch in hohem Grade. In 95 proc. heifsem Aethylalkohol ist sie indessen kaum löslich, während derselbe von Maltose noch etwa 5 Proc. auflöst. Gegen höhere Temperaturen ist sie sehr empfindlich, so dafs sich ihre Lösungen selbst beim Eindampfen auf dem Wasserbade gelb färben. Isomaltose schmeckt intensiv süfs. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 140^0$, ihr Reductionsvermögen $R = 80$. Sie gährt mit Hefe unter den gleichen Bedingungen erheblich schwerer als Maltose. Durch Diastase wird sie in Maltose übergeführt. Sie bildet ein sehr charakteristisches *Osazon* vom Schmelzpunkt 150 bis 153°. — Bezüglich des angewandten Trennungsverfahrens, worüber sich im Auszug nicht berichten läfst, sei auf die Abhandlung verwiesen. *O. H.*

C. Scheibler und H. Mittelmeier. Studien über die Stärke. III.[1]). — An die vorstehende Mittheilung anknüpfend, führen die Verfasser ihre eigenen abweichenden Ansichten[2]) über den Abbau des Stärkemoleküls näher aus. Danach ist die Stärke dem Rohrzucker zu vergleichen und unterscheidet sich von diesem hauptsächlich nur durch eine gröfsere Anzahl von Glucosegruppen im Molekül. Wird diese mit x bezeichnet, so kann man die Hydrolyse der Stärke durch starke Säuren so formuliren:



$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_{10}O_4 . O \ldots C_6H_{11}O_5} + (X-1)H_2O = \underset{\text{Glucose.}}{X C_6H_{12}O_6}$$

Die Dextrine dagegen gehören dem Maltosetypus an, da sie sich mit Phenylhydrazin verbinden. Bezeichnet man eine Monocarbonylbindung mit <, eine Dicarbonylbindung mit <O> und eine

[1]) Ber. 26, 2930—2937. — [2]) JB. f. 1890, S. 2150.

freie Aldehydgruppe mit $<$, so ist der allgemeine Ausdruck für die Dextrine $C_6H_{11}O_5 < OC_6H_{10}O_4 < O \ldots C_6H_{11}O_5 <$, wobei die Punktreihe die fehlenden, für die verschiedenen Dextrine in verschiedener Anzahl vorhandenen Glucosegruppen andeutet. Durch Zusammentritt zweier höchstmolekularer Dextrine unter Dicarbonylbindung entsteht die Stärke: $C_6H_{11}O_5 < O \ldots C_6H_{11}O_5 < + > C_6H_{11}O_5 \ldots O > C_6H_{11}O_5 - H_2O = C_6H_{11}O_5 < O \ldots C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \ldots O > C_6H_{11}O_5$. Durch Diastase wird die Stärke nur bis zu Biosen (Maltose und Isomaltose) gespalten, deren Molekülzahl der Hälfte der Glucosegruppen, also $\frac{X}{2}$ gleich ist. Die vollständige diastatische Hydrolyse kann also durch die Gleichung ausgedrückt werden $C_{12}H_{21}O_{10} < O \ldots C_{12}H_{20}O_9 < O > C_{12}H_{20}O_9 \ldots O > C_{12}H_{21}O_{10} + \left(\frac{X}{2} - 1\right)H_2O = \frac{X}{2}\, C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Stärke spaltet sich zuerst an der Stelle der schwächsten Bindung in zwei Dextrine; diese werden wieder an ihrer schwächsten Stelle in zwei niedrigere Dextrine zerlegt, und so geht der Procefs weiter, bei Säuren bis zur Glucose, bei Diastase bis zur Biose. Bei der ersten Spaltung entsteht neben einem widerstandsfähigen Dextrin zugleich ein solches, das der Hydrolyse viel leichter unterliegt. Letzteres giebt die Isomaltose, die daher zuerst auftritt, jenes die später erscheinende Maltose. Die Verfasser widersprechen der Annahme von Lintner und Düll, dafs sich die Isomaltose in Maltose verwandele, ebenso wie deren Angabe, dafs bei der diastatischen Hydrolyse der Stärke nur drei Dextrine auftreten. Die Bildung zweier Biosen mache vielmehr die Bildung isomerer Dextrine wahrscheinlich; jedoch sei die Zahl der Dextrine wegen der Schwierigkeit der Trennung noch nicht zu bestimmen. *O. H.*

Ferdinand Stiasny. Ueber die Einwirkung von Alkalien beim Dämpfen von stärkemehlhaltigen Rohmaterialien [1]). — Nach dem unter Patentschutz gestellten Verfahren des Verfassers wird Maisschrot für die Zwecke der Spiritusfabrikation mit verdünnter Natronlauge gedämpft, um die Verkleisterung der Stärke zu beschleunigen, und dann mit Salzsäure neutralisirt oder schwach angesäuert. *O. H.*

G. Rouvier. Die Bindung des Jodes durch Stärke [2]). — Zwischen den Verbindungen $4\,C_6H_{10}O_5, J$ (Mylius) [3]) und $8\,C_6H_{10}O_5, J$ [4]) liegt noch eine Zwischenstufe $16\,C_6H_{10}O_5, 3\,J$, welche

---

[1]) Chemikerzeit. 17, Repert. 210, Auszug. — [2]) Compt. rend. 117. 281—282 u. 461. — [3]) JB. f. 1887, S. 2263. — [4]) Ber. 25, Ref. 724.

entsteht, wenn man Stärkelösung von bekanntem Gehalt nach und nach mit soviel Jod versetzt, daſs etwas davon in freiem Zustande bleibt. Die drei bekannten Verbindungen bilden eine Reihe:

$$16\,C_6H_{10}O_5, 2\,J, \quad 16\,C_6H_{10}O_5, 3\,J \quad \text{und} \quad 16\,C_6H_{10}O_5, 4\,J.$$

In einer zweiten Mittheilung wird als obere Grenze eine vierte Verbindung $16\,C_6H_{10}O_5, 5\,J$ mit 19,6 Proc. Jod bezeichnet. Gröſsere Jodmengen werden von der Stärke nicht mehr aufgenommen. Wenn bei dem nämlichen Verhältniſs zwischen angewandter Stärke und Jod die Wassermenge vermehrt wird, so nimmt der Jodgehalt der entstehenden Verbindung ab, vorausgesetzt, daſs man nicht beträchtlich mehr Jod angewandt hat, als zur Erzeugung der Verbindung mit 19,6 Proc. Jod erforderlich wäre. In letzterem Falle entsteht die Maximalverbindung trotz gröſserer Flüssigkeitsmenge. *O. H.*

V. Griefsmayer. Ueber die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes [1]. — Die Abhandlung enthält einen historisch-kritischen Ueberblick über die seit dem Jahre 1871 erschienenen, sich mit Dextrin beschäftigenden Arbeiten. Verfasser bestreitet die von Scheibler und Mittelmeier [2] angegebene Reductionswirkung des Dextrins auf Kupferlösung. Reinigt man reducirende Dextrine durch Milchsäuregährung, so erhält man ein vollständig unreducirendes Dextrin [3]. Das Porphyrodextrin von Röhmann [4] ist nach dem Verfasser mit dem Amylodextrin Nägeli's [5] identisch, das überhaupt öfter verkannt worden ist. Beim Maischproceſs spaltet sich ein Theil des Moleküls der löslichen Stärke in Form von Amylodextrin ab, und von den sechs Amylingruppen des letzteren werden dann successive vier Gruppen abgelöst und in Form von Maltose (oder gar Isomaltose?) weghydrolysirt. Was übrig bleibt, ist Maltodextrin [6]:

$$\underset{\text{Amylodextrin}}{C_{12}H_{22}O_{11}, (C_{12}H_{20}O_{10})_6} + 4\,H_2O = \underset{\text{Maltodextrin}}{C_{12}H_{22}O_{11}, (C_{12}H_{20}O_{10})_2} + \underset{\text{Maltose.}}{4\,C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Auſser diesen beiden giebt es nur noch ein Dextrin, das Achroodextrin mit $[\alpha]_D = 195^0$. Gegenwärtig sind also nach dem Verfasser nur noch drei Dextrine zu unterscheiden, nämlich *Amylodextrin*, *Maltodextrin* und *Achroodextrin*. *O. H.*

E. Schulze. Ueber die Kohlenhydrate der Kaffeebohnen [7]. — Da die Angaben Ewell's [8] mit den früheren Resultaten des Ver-

[1] J. pr. Chem. [2] **48**, 225—230. — [2] JB. f. 1890, S. 2150. — [3] Vgl. Herzfeld, JB. f. 1879, S. 838. — [4] Ber. **25**, 3654. — [5] JB. f. 1874, S. 878. — [6] JB. f. 1889, S. 2064. — [7] Chemikerzeit. **17**, 1263—1264. — [8] Chem. Centr. **63**, II, 1019.

fassers[1]) nicht ganz übereinstimmen, so hat dieser die Kaffeebohnen nochmals mit folgendem Resultate untersucht: Im wässerigen Auszuge sind *Rohrzucker*[2]) und ein anderes nicht näher untersuchtes Kohlenhydrat enthalten; im unlöslichen Rückstande wurden ein *Pentosan*, ein *Galactan* und ein *Mannan* neben *Cellulose* nachgewiesen. Das Kohlenhydrat (Mannan), das bei der Hydrolyse mit 75 proc. Schwefelsäure Mannose liefert, wurde wegen seiner Aehnlichkeit mit Cellulose früher als Mannoso-Cellulose bezeichnet. E. Gilson[3]) nennt es *Paramannan* und trennt es von der eigentlichen Cellulose auf folgende Weise. Man löst ein aus Kaffeebohnen hergestelltes Cellulosepräparat in Kupferoxyd-Ammoniak und leitet Kohlensäure in die Lösung. Cellulose scheidet sich aus. Die Lösung wird eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Reines Paramannan bleibt zurück. Es wird durch Chlorzinkjod nicht gebläut. *O. H.*

E. Winterstein. Ueber ein im Steinpilz (Boletus edulis) enthaltenes Kohlenhydrat[4]). — Nachdem die Pilze entfettet, mit 90 proc. Alkohol ausgezogen und mit verdünnter Kalilauge von Eiweifsstoffen befreit worden waren, wurde der Rückstand einige Stunden lang mit $2^1/_2$ proc. Schwefelsäure gekocht. Die Lösung gab mit Alkohol einen gallertartigen Niederschlag, der beim Trocknen in eine weifse bis hellgelbe, amorphe, feinfaserige Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ übergeht. Die Verbindung wird einstweilen als *Paradextran* bezeichnet. Sie löst sich in 5 proc. Kalilauge und wird aus der Lösung nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Alkohol gefällt. In Kupferoxydammoniak löst sich das Paradextran nicht auf. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nur sehr langsam zu d-Glucose invertirt. Jod und Schwefelsäure färben das Paradextran gelb. *O. H.*

C. Scheibler und V. Mittelmeier. Trehalum, ein neues Kohlenhydrat[5]). — Dasselbe findet sich neben Trehalose in der Trehalamanna[6]). Man kocht die Trehala entweder direct, oder nachdem sie vorher durch Ausziehen mit starkem, heifsem Alkohol von Trehalose befreit ist, mit Wasser und saugt die breiartig gewordene Masse durch einen Heifswassertrichter ab. Beim Erkalten des Filtrates krystallisirt das Trehalum aus; durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Es beträgt etwa 16 Proc. der

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2087; vgl. auch Reifs, daselbst S. 2086. — [2]) Vgl. Graham etc., JB. f. 1856, S. 814. — [3]) „La Cellule“ **9**, 429, von Schulze citirt; vgl. diesen JB., S. 881—882. — [4]) Ber. **26**, 3098—3099. — [5]) Ber. **26**, 1331—1336. — [6]) JB. f. 1858, S. 485, 486.

Manna. Das *Trehalum*, $C_{24}H_{42}O_{21}$, besteht aus mikroskopischen, prismenförmigen Krystallen; es ist weifs, geschmack- und geruchlos. Es ist sehr hygroskopisch, jedoch in kaltem Wasser nur wenig löslich; 100 g Lösung von 17° enthalten 0,0591 g, 100 g Lösung von 100° aber 1,8 g Trehalum. Heifs gesättigte Lösung bleibt beim Erkalten auch nach der Ausscheidung eines Theiles der gelösten Substanz übersättigt. In solcher Lösung ist bei 18° $[\alpha]_D = + 179^0$. In heifsem 30 proc. Alkohol löst sich Trehalum in ziemlicher Menge, in 50 proc. nur sehr wenig. Die wässerige Lösung wird durch Barytwasser, sowie durch Bleiacetat und Ammoniak gefällt. Trehalum reducirt alkalische Kupferlösung nicht und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Durch Diastase, Invertin oder Hefe wird Trehalum nicht verändert; doch wird es beim Digeriren mit Speichellösung theilweise invertirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht es vollständig in d-Glucose über. Es schmilzt bei 240° noch nicht, erleidet aber schon beim Erhitzen auf 180° eine Veränderung, derjenigen der Stärke unter denselben Umständen vergleichbar. Das erhitzte Product ist in Wasser leicht löslich und besteht anscheinend aus einem Gemenge dextrinähnlicher Zwischenproducte zwischen Trehalum und Glucose, welche die Verfasser Trehaline nennen. Trehalum färbt sich mit Jodlösung violett, die Trehaline röthlichviolett. In Kupferoxydammoniak ist Trehalum unlöslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium bildet es eine wenig charakteristische, bei 240° noch nicht schmelzende Acetylverbindung. *O. H.*

E. Kemmerich. Ueber Glycogengehalt des südamerikanischen Fleischextractes[1]. — Aus 1 kg Kemmerich'schem Fleischextract werden 233 g Baryumniederschlag, 135 g Niederschlag mit neutralem Bleiacetat und 167 g mit basischem Bleiacetat erhalten. Wird der aus Phosphaten bestehende Barytniederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so enthält die Lösung Glycogen. Um dieses rein zu gewinnen, behandelt man den Barytniederschlag direct mit 2 proc. Kalilauge in der Wärme. Ein Theil des Glycogens befindet sich in den Bleiniederschlägen. Kemmerich erhielt 5 bis 6 g Glycogen aus 1 kg Kemmerich'schem und Liebig'schem Fleischextracte nach dem directen Verfahren. Auch frisch bereitete Fleischbrühen enthalten Glycogen. Kemmerich'sche Peptone enthalten dagegen kein Glycogen, weil sie mittelst Dampf hergestellt werden. *Wr.*

---

[1]) Cm. **31**, 209; Ref. in Chem. Centr. **64**, I, 897.

Wl. Gulewitsch. Gewinnung des Glycogens aus der Leber[1]). — Bei der Verarbeitung von Wasserauszügen von Lebern auf Glycogen beobachtete auch Verfasser, wie bereits andere Forscher, die Bildung einer starken, milchigen Trübung, nachdem in der Flüssigkeit, bei dem vorsichtigen Zusatz von Brücke's Reagens, ein gut und schnell sich absetzender flockiger Niederschlag von Eiweifs entstanden war. Besonders in den Auszügen, die durch längeres Kochen der Leber mit Wasser erhalten wurden, zeigte sich diese Trübung, die durch kein Mittel, wenn sie einmal eingetreten ist, sich beseitigen läfst, aber die Darstellung von Glycogen in reinem Zustande durchaus nicht beeinträchtigt. Durch vorsichtiges abwechselndes Zufügen des Brücke'schen Reagens und der Salzsäure erhält man einen flockigen Niederschlag, den man abfiltrirt, sobald auf weiteren Zusatz der Reagentien die Trübung beginnt. Den Niederschlag wäscht man zuerst mit dem mit Wasser verdünnten Brücke'schen Reagens und dann mit Wasser. Zum Filtrat fügt man noch etwas vom Brücke'schen Reagens und Salzsäure und fällt dann, ohne auf die entstandene Trübung Rücksicht zu nehmen, das Glycogen mit dem doppelten Volumen von 95 proc. Alkohol. Nach dem völligen Absetzen des Niederschlages decantirt man die Flüssigkeit zum gröfsten Theil, filtrirt den Rest ab und verfährt dann wie gewöhnlich. Das getrocknete Glycogen wird in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit gelöst und stehen gelassen, bis das fein vertheilte Eiweifs sich als graues Pulver abgesetzt hat. Nach dem Abfiltriren giebt die erhaltene Glycogenlösung auf Zusatz des doppelten Volumens von 95 proc. Alkohol einen ganz weifsen, von stickstoffhaltigen Stoffen freien Glycogenniederschlag mit geringem Gehalt an Mineralstoffen. *Rh.*

W. Th. Kistjakowski. Eine neue Methode zur Darstellung des Glycogens aus der Leber und den Muskeln erwachsener Thiere und Embryonen[2]). — Um die Wirkung der Fermente ohne Anwendung höherer Temperatur bei der Darstellung des Glycogens zu paralysiren, zieht Kistjakowski das Gewebe bei gewöhnlicher Temperatur mit 1- bis 2 proc. Salzsäure aus und verfährt weiter nach Brücke-Külz. Dieses Verfahren ist jedoch nach Kistjakowski zur quantitativen Bestimmung des Glycogens im Gewebe nicht anwendbar, da es nach vergleichenden Versuchen bedeutend kleinere Zahlen wie die Brücke'sche Methode giebt. *Wr.*

---

[1]) Pflüger's Arch. **55**, 392—393; Ref.: Chem. Centr. **64**, I, 55—56. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, I, 60—73; Ref. in Chem. Centr. **64**, II, 219.

Huppert. Ueber das Vorkommen von Glycogen in Blut und Eiter[1]). — Aus seinen zahlreichen Untersuchungen schliefst Huppert, dafs das Glycogen ein constanter Bestandtheil des Blutes ist; es gehört wahrscheinlich den Leukocyten an. Das Blut der Hunde und der Saugkälber enthält mehr Glycogen als das der Herbivoren. Gewebszerfall, in dessen Gefolge die sich durch Jod färbende Substanz in den Leukocyten auftritt, bedingt eine Vermehrung des Glycogens im Blute. *Wr.*

A. Panormoff. Ueber den Zucker in den Muskeln[2]). — Zucker wurde in den Muskeln des Hundes, des Welses und des Hechtes bestimmt. Die Hundemuskeln wurden möglichst vom ganzen Körper abgeschnitten, zerkleinert, mit heifsem Wasser abgezogen und abgeprefst. Diese Operationen bis zum Aufkochen des Extractes verlangten anderthalb bis zwei Stunden Zeit. In dem Auszuge wurde das Glycogen mit Alkohol niedergeschlagen. Im Filtrate wurde die Glycose nachgewiesen und als Phenylglucosazon charakterisirt. Die Menge des Traubenzuckers in den Hundemuskeln ist sehr gering, weil er durch Gährversuche nicht nachgewiesen werden konnte. In so verdünnten Lösungen ist es ebenfalls unmöglich, den Traubenzucker als Glucosazon quantitativ zu bestimmen, wie zu diesem Zwecke angestellte Versuche gezeigt haben. In den Muskeln des Welses wurde ebenfalls Glycose nachgewiesen, aber in gröfserer Menge als in den Hundemuskeln. Der aus den Muskeln des Hechtes erhaltene Zucker wurde mit Hülfe der Benzoylirung als Dextrose erkannt. Untersuchungen der Osazone haben ergeben, dafs in den Muskeln sich keine Maltose bildet. Post mortem verkleinert sich der Glycogengehalt der Muskeln sehr rasch, man findet aber dann nur eine sehr unbedeutende oder gar keine Vermehrung des Traubenzuckers. Da aber nachgewiesen ist, dafs die Milchsäure in den Muskeln post mortem vermehrt wird, so kann der aus Glycogen gebildete Traubenzucker nur durch Umwandlung in Milchsäure zum Verschwinden kommen. *Wr.*

Heinrich Boruttau. Vergleichende Untersuchungen über den Chemismus im Herz- und Körpermuskel[3]). — Der Glycogengehalt des frischen Herzmuskels kommt demjenigen des Adductormuskels ungefähr gleich. Nach dem Tode vermindert sich der Glycogengehalt des Herzmuskels unter den gleichen Bedingungen rascher als derjenige des Körpermuskels. Der Herzmuskel ver-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 144–166. — [2]) Daselbst **17**, 596–606. — [3]) Daselbst **18**, 513–524.

wandelt zugesetztes Glycogen unter den gleichen Bedingungen schneller in Zucker, als der Körpermuskel. *Wr.*

S. Fränkel. Die Bestimmung des Glycogens in Leber und Muskeln [1]). — Fränkel giebt folgende Vorschrift für die Bestimmung des Glycogens in Leber und Muskeln: Das Organ wird rasch zerkleinert, mit einer 2- bis 4 proc. Lösung von Trichloressigsäure (250 ccm der Lösung auf 100 g Leber) verrieben, auf ein Glaswollfilter gebracht, dann mit kleinen Mengen sehr verdünnter Trichloressigsäure wiederholt verrieben, bis die ganze Glycogenmenge erschöpft ist. Aus dem Filtrate wird das Glycogen mit Alkohol gefällt. *Wr.*

Carl Voit. Ueber die Glycogenbildung nach Aufnahme verschiedener Zuckerarten [2]). — Es ist vor einiger Zeit von Carl Voit nachgewiesen worden, dafs bei einer reichlichen Zufuhr des Zuckers durch dieses Kohlehydrat zunächst das aus dem Eiweifs entstandene Glycogen erspart, aber bei einer übermäfsigen Zufuhr des Zuckers aus letzterem das Glycogen direct gebildet wird. Nun wollte er jetzt erforschen, welche *Unterschiede in der Glycogenbildung bei Zufuhr der verschiedensten Zuckerarten* hervortreten. Aus seinen Versuchen geht hervor, dafs sehr grofse in den Magen gereichte Gaben von Traubenzucker, Rohrzucker, Lävulose und Maltose eine beträchtliche Anhäufung von Glycogen, die Darreichung von Galactose und Milchzucker dagegen nur sehr kleine Zunahme von Glycogen hervorbringen. Da im Darmcanale nur Rohrzucker und wahrscheinlich Maltose unter Bildung von Traubenzucker gespalten werden, dagegen Lävulose, Milchzucker und wahrscheinlich Galactose unverändert resorbirt werden, so folgt aus dem Vorigen, dafs das Glycogen jedenfalls nicht aus dem Traubenzucker allein entstehen kann. Nach subcutaner Einspritzung des Traubenzuckers stieg die Anhäufung von Glycogen bis 8 Proc., nach Einspritzung des Rohrzuckers bis 1,2 Proc., des Milchzuckers bis 1,3 Proc., der Lävulose bis 9,1 Proc. Daraus folgt, dafs Traubenzucker und Lävulose direct in der Leber in das Glycogen umgewandelt werden, dagegen Rohrzucker zuerst im Darme gespalten werden mufs. Milchzucker und Galactose bewirken Anhäufung kleiner Mengen von Glycogen wahrscheinlich nur indirect durch Ersparnifs, indem sie den aus dem zerfallenden Eiweifs entstandenen Traubenzucker vor der Zersetzung bewahren. *Wr.*

---

[1]) Arch. f. ges. Physiol. 52, 125; Ref. in Zeitschr. anal. Chem. 32, 271. — [2]) Zeitschr. f. Biol. 28, 245—293; Ref. in Biederm. Centr. 22, 245—248.

Max Cremer. Das Verhalten einiger Zuckerarten im thierischen Organismus[1]). — *Isomaltose* dient als Glycogenbildner, wenn sie per os verfüttert wird. *Lävulose*, *Traubenzucker*, *Mannose* gehen in Glycogen über. *Wr.*

W. Saake. Glycogen[2]). — Saake polemisirt gegen die von Fränkel vertretene Meinung, dafs Glycogen im Organismus nicht frei, sondern mit Eiweifs verbunden präexistirt. *Wr.*

E. Freund. Ueber Nachweis und Bestimmung von Kohlenhydraten und reducirenden Substanzen im Blut[3]). — Freund hat in Rinds- und Menschenblut mit Hülfe des von Landwehr angegebenen Verfahrens eine dem thierischen Gummi sehr ähnliche Substanz dargestellt. (Die Existenz des Landwehr'schen Thiergummis wird gegenwärtig von der Seite mehrerer Forscher bestritten. Ref.) *Wr.*

E. Salkowski und M. Jastrowitz. Ueber eine bisher nicht beobachtete Zuckerart im Harn[4]). — Ein pathologischer Harn reducirte stark Fehling'sche Lösung, während die Gährungsprobe und die Polarisation negativ ausfielen. Dieser Harn gab bei der Phenylhydrazinprobe ein gut krystallisirtes Osazon von citronengelber Farbe, welches im heifsen Wasser löslich ist und sich aus demselben auskrystallisiren läfst. Sein Schmelzpunkt liegt bei 157 bis 158°. *Wr.*

Karl Baisch. Ueber die Natur der Kohlenhydrate des normalen Harns[5]). I. Mittheilung. — Nach Wedenski[6]) wird der Benzoylester der im normalen Harn vorkommenden Kohlenhydrate auf die Weise gewonnen, dafs 100 ccm Harn, der mit Natronlauge von Phosphaten befreit ist, mit 3 bis 5 Proc. Benzoylchlorid und 25 bis 40 ccm Lauge versetzt werden; es entsteht aber dabei auch Benzamid als Nebenproduct. Bildung von Benzamid kann durch die Anwendung einer gröfseren Menge Natronlauge vermieden werden. Die Vergröfserung der absoluten Menge des angewendeten Benzoylchlorids steigert die Ausbeute an dem Ester. Das Arbeiten mit der vorherigen Fällung der Phosphate durch das neutrale Bleiacetat statt durch die Natronlauge ist bequemer, die Ausbeute an Ester ist aber in diesem Falle geringer. Mit Hülfe von basischem Bleiacetat erhält man noch geringere Ausbeute. Im Mittel wurden aus 1 Liter Harn 2,165 g des Esters erhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. Biol. 29, 484; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 693. — [2]) Zeitschr. f. Biol. 29, 429; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 692. — [3]) Centr. Physiol. 1892, S. 345; Ref. in Zeitschr. anal. Chem. 32, 269. — [4]) Centr. f. d. med. Wiss. 1892, S. 337; Ref. in Biederm. Centr. 22, 519—520. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 18. 193—206. — [6]) Daselbst 13, 120.

Dieser Benzoylester enthält durchschnittlich 67,33 Proc. Kohlenstoff und 5,33 Proc. Wasserstoff. Die Angaben über die aus dem gereinigten Ester isolirten Kohlenhydrate sollen demnächst erscheinen. *Wr.*

Em. Bourquelot. Inulase und indirecte Alkoholgährung des Inulins[1]). — Das Inulin wird nach Green[2]) in denjenigen Compositen, denen es als Reservenahrung dient, durch ein lösliches Ferment, die *Inulase*, in Lävulose übergeführt, ähnlich wie die Stärke durch Amylase (Diastase) in Glucose verwandelt wird. Verfasser hat nun im Anschlufs an die im voranstehenden Referat mitgetheilten Beobachtungen gefunden, dafs in den Culturen von Aspergillus niger gleichfalls ein Ferment enthalten ist, welches die Verzuckerung von Inulin bewirkt, und nimmt an, dafs es mit Inulase identisch sei. Von Invertin und Amylase, welche auf Inulin nicht einwirken, ist das neue Ferment bestimmt verschieden; von Trehalase unterscheidet es sich dadurch, dafs es auch oberhalb 64° wirksam bleibt. Ob es auch von Maltase verschieden ist, konnte noch nicht festgestellt werden. Nach dem Verfasser vergährt Inulin nicht mit Bierhefe allein[3]), wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Inulase. *O. H.*

C. Tanret. Ueber das Inulin, das Pseudoinulin und das Inulenin[4]). — Das Inulin ist nach den abweichenden Angaben verschiedener Autoren über seine Eigenschaften noch nicht rein erhalten worden. Es ist sowohl in den Topinamburknollen, wie im Alant von *Pseudoinulin* und *Inulenin* begleitet, wovon es auf folgende Weise getrennt wird. Die Erdäpfel werden geschabt, ausgeprefst und der heifse Saft mit einem Zehntel seines Gewichtes Bleiessig gereinigt. Das erkaltete Filtrat wird mit Schwefelsäure entbleit, dann mit heifs gesättigtem Barytwasser, so lange eine Fällung entsteht, und hierauf mit Alkohol versetzt. In dem Niederschlag mit Barytwasser herrscht das Inulin, in dem mit Alkohol herrschen die Begleiter desselben vor. Die Niederschläge werden mit kaltem Barytwasser gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit Kohlensäure zerlegt. Das Filtrat giebt mit einem grofsen Ueberschufs von Barytwasser in der Kälte einen inulinreichen Niederschlag *A*; die Mutterlauge wird mit verdünntem Alkohol fractionirt gefällt. Sämmtliche Niederschläge werden wieder mit Kohlensäure zerlegt und mit Barytwasser versetzt. Die Flüssig-

---

[1]) Compt. rend. 116, 1143—1145. — [2]) Annals of Botany I (1888). — [3]) Vgl. nachstehendes Referat. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 200—207; Compt. rend. 116, 514—517.

keiten *B*, welche keine Niederschläge mehr geben, dienen zur Gewinnung der neuen Verbindungen. Nach wiederholter Reinigung wird aus *A* das Inulin frei gemacht und durch Alkohol ausgeschieden. Die Flüssigkeiten *B* werden zur Trockne eingedampft, der Rückstand in kaltem Barytwasser gelöst und mit mehr Barytwasser das Pseudoinulin niedergeschlagen; aus dem mit Kohlensäure vom Baryt befreiten Filtrat wird endlich das Inulenin gewonnen. — Das *Pseudoinulin*, nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung $C_{96}H_{162}O_{81} = 16\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$, bildet, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, weiſse, stärkemehlähnliche Körner; ohne Alkohol trocknet es zu hornartigen Massen ein. Es schmilzt bei 175° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in 350 bis 400 Thln. kalten Wassers, leicht in warmem Wasser und nicht in kaltem Alkohol. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -32,2°$. Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert das Pseudoinulin neben Fructose etwas Glucose. *Pseudinulinbaryt*, $16(C_6H_{10}O_5)$, $6\,BaO$, H_2O, fällt aus mindestens 3 proc. Pseudoinulinlösung mit überschüssigem Barytwasser; mit weniger Baryt und Alkohol entsteht $16\,C_6H_{10}O_5$, $8\,BaO$, H_2O. Mit *Kalk* und Alkohol bildet sich $16\,C_6H_{10}O_5$, $8\,CaO$, H_2O. Mit Bleiessig und Ammoniak fällt die *Bleiverbindung* $16\,C_6H_{10}O_5$, $19\,PbO$, H_2O. — Das *Inulenin*, $C_{60}H_{104}O_{52} = 10\,C_6H_{10}O_5 + 2\,H_2O$, krystallisirt in feinen, polarisirenden Nädelchen; es löst sich in 7 Thln. kalten Wassers und in Alkohol. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -29,6°$, nach der Hydrolyse $-83,6°$. Durch kaltes Barytwasser wird es nicht gefällt, wohl aber durch heiſs concentrirtes oder unter Mitwirkung von Alkohol; so entsteht die Verbindung $10\,C_6H_{10}O_5$, $5\,BaO$, $2\,H_2O$. Die *Kalkverbindung* ist nach der Formel $10\,C_6H_{10}O_5$, $5\,CaO$, $2\,H_2O$ und die *Bleiverbindung* $10\,C_6H_{10}O_5$, $12\,PbO$, $2\,H_2O$ zusammengesetzt. *O. H.*

C. Tanret. Ueber das Inulin[1]). — Die Analyse des getrockneten Inulins, welches nach dem vorstehenden Verfahren dargestellt war, führte in Uebereinstimmung mit Kiliani[2]) zur Formel $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$; nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung aber sollte das Molekül fünfmal so groſs angenommen werden. Bei 130° getrocknetes Inulin nimmt an gewöhnlicher Luft 10,8 Proc. Wasser auf, was einem Hydrate $(6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O) + 6\,H_2O$ entsprechen würde. Das Inulin scheidet sich aus wässeriger Lösung in unregelmäſsigen Körnchen, aus alkoholischer in Kügelchen aus, welche auf das polarisirte Licht nicht

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9. 227—234. — [2]) JB. f. 1880, S. 1008.

wirken. Es trocknet zu einer hornartigen Masse ein, wenn es nicht vorher mit starkem Weingeist gewaschen worden ist. Das Inulin löst sich noch nicht in 10000 Thln. Wasser von 15° auf; dagegen löst es sich sehr leicht in kochendem Wasser und bildet dann leicht übersättigte Lösungen. Selbst concentrirte Lösungen sind vollkommen klar. Bei Siedehitze löst sich das Inulin in 3 bis 4 Thln. Alkohol von 30 bis 40°, in 8 Thln. von 45°, in 20 Thln. von 50°, in 55 Thln. von 55° und ungefähr in 140 Thln. von 60°. — Trockenes Inulin schmilzt bei 178°, färbt sich gelblich, wird schwach sauer und sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Bei wenig höherer Temperatur bräunt es sich und geht in *Pyroinulin* [1]) über. Das bei 130° getrocknete Inulin hat das spec. Gew. 1,539, das Hydrat 1,478. Das Rotationsvermögen [2]) beträgt $[\alpha]_D = -39,5^{\circ}$ auf trockenes Inulin bezogen und wird weder von der Concentration noch der Temperatur der Lösungen beeinflufst. Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert das Inulin ein Gemenge von etwa 12 Thln. Fructose mit 1 Thl. Glucose. Kaltes Barytwasser löst das Inulin zunächst auf; in gröfserer Menge zugesetzt, bewirkt es einen Niederschlag $6(C_6H_{10}O_5)H_2O + 3BaO$; diese Reaction ist sehr empfindlich. Mit Bleisalz und Ammoniak entsteht ein Niederschlag $6(C_6H_{10}O_5)H_2O + 7PbO$. *O. H.*

C. Tanret. Ueber die Kohlenhydrate des Erdapfels [3]). — Im Safte der Knollen von Helianthus tuberosus sind neben Inulin, Pseudoinulin und Inulenin noch Rohrzucker und zwei neue Kohlenhydrate, das *Helianthenin* und *Synanthrin*, enthalten, welche auch im Alant und der Dahlie vorkommen. Die Trennungsmethode besteht in fractionirten Fällungen mit Barytwasser und Alkohol. Die letzten Niederschläge geben bei der Zerlegung mit Kohlensäure rechtsdrehende Saccharose. Die Niederschläge, welche linksdrehende Verbindungen enthalten, werden zusammen mit Kohlensäure zerlegt und die Lösungen zur Trockne verdampft. Den Rückstand kocht man mit seinem zehnfachen Gewicht 84 grädigen Alkohols aus, welcher alles Synanthrin, Helianthenin und sehr wenig Inulenin löst. Die beiden letzteren scheiden sich beim Erkalten aus und werden durch kalten 60 grädigen Alkohol getrennt, worin sich das Helianthenin 100 mal reichlicher auflöst, als das Inulenin. Das in 84 grädigem Alkohol gebliebene Synanthrin wird durch Eindampfen gewonnen. — Das *Helianthenin*,

---

[1]) JB. f. 1887, S. 2267. — [2]) JB. f. 1869, S. 748; f. 1878, S. 925; f. 1880, S. 1008. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 622—629; Compt. rend. **117**, 50—53.

nach Analyse und kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung $C_{72}H_{126}O_{63} = 12\,C_6H_{10}O_5 + 3\,H_2O$, krystallisirt in mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 176°, löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser und in wässerigem Weingeist um so leichter, je mehr Wasser er enthält. Sein Drehungsvermögen in wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D = -23{,}5^0$. Durch verdünnte Säuren wird es in Lävulose und etwas Glucose gespalten. Durch Bierhefe wird es, wenn auch schwierig, vergohren. Mit Barytwasser und Alkohol giebt es die Verbindung $12\,C_6H_{10}O_5$, $3\,H_2O$, $6\,BaO$, mit Kalk $12\,C_6H_{10}O_5$, $3\,H_2O$, $6\,CaO$, mit Bleiacetat und Ammoniak $12\,C_6H_{10}O_5$, $3\,H_2O$, $17\,PbO$. — Das *Synanthrin*, $8\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$, ist amorph, geschmacklos, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, bei 22° löslich in 10 Thln. 84 grädigen Alkohols. Es schmilzt bei 170°, hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -17^0$ und wird durch verdünnte Säuren in ein Gemenge von Fruchtzucker und Traubenzucker übergeführt. Es ist gährungsfähig. Mit gelöschtem Kalk und Alkohol entsteht das *Kalksalz* $8\,C_6H_{10}O_5$, H_2O, $4\,CaO$, mit Bleiacetat und Ammoniak das *Bleisalz* $8\,C_6H_{10}O_5$, H_2O, $11\,PbO$. — Das *Lävulin* [1]) oder die *Synanthrose* [2]) ist ein inactives *Gemenge* von *Saccharose* und *Synanthrin*. Sämmtliche Kohlenhydrate der Topinamburknollen einschliefslich des Inulins vermögen unter günstigen Bedingungen mit Bierhefe in Gährung überzugehen. — Das Inulin aus *Atractylis gummifera L.* [3]) stimmt mit dem Inulin aus den Dahlien, Erdäpfeln etc. vollkommen überein. Das Rotationsvermögen desselben wurde zu $[\alpha]_D = -40{,}2^0$ gefunden. *O. H.*

C. Tanret. Ueber das Atractylisinulin [4]). — Es wurde neuerdings nachgewiesen, dafs das *Inulin* von *Atractylis* mit dem von Dahlia, Alantwurzel und Topinambur identisch ist. Die abweichenden Resultate Bourquelot's werden dadurch erklärt, dafs das von ihm verwendete Präparat nicht rein war. *Ld.*

E. Bourquelot [5]) bemerkt zu den Ausführungen von Tanret, dafs die Unterschiede in den Beobachtungen über die Inuline nicht auf die angeführten Gründe zurückgeführt werden können. *Ld.*

G. de Chalmot. Pentosans in plants [6]). — Untersuchungen über das Verhalten der *Pentosane bei der Keimung* der Samen, wobei Erbsen und Mais verwendet wurden, ergaben, dafs die Pento-

---

[1]) JB. f. 1867, S. 741, 768; f. 1879, S. 847. — [2]) JB. f. 1870, S. 845; f. 1878, S. 946. — [3]) Chemikerzeit. 17, Rep. 217, Auszug; vgl. auch Bourquelot, daselbst. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 474; J. Pharm. Chim. 28, 57—60. — [5]) Chem. Centr. 64, 475; J. Pharm. Chim. 28, 60. — [6]) Amer. Chem. J. 15, 276—285.

sane während der Keimung in den Samen abnehmen und in Stengel und Wurzel wieder erscheinen, daher übertragen werden. Der Pentosangehalt wächst während der Keimung. Die in Wasser unlöslichen Pentosane werden während der Keimung in den Samen gelöst und transportirt; diese Thatsache ist wichtig für die Theorie von der Pentosanbildung durch die Assimilation. Versuche mit Samen von Tropaeolum majus ergaben, dafs die Zunahme des Pentosangehaltes während der Keimung wahrscheinlich dadurch herbeigeführt wird, dafs die Keime aus dem Boden Pentosane aufnehmen können. *Ld.*

A. Béchamp. Faites pour servir à l'histoire de la gomme[1]). — *Senegalgummi* enthält eine Zymase, die Stärke verzuckert, nicht aber Rohrzucker invertirt. Durch Gummisäure wird Stärke bei höherer Temperatur verflüssigt. *Ld.*

P. Palladino. Sur les gommes solubles[2]). — In einer Monographie werden die *Gummi*arten des Handels mit Rücksicht auf ihre Verwendung, ihre Verfälschungen, ihre Zusammensetzung und Abstammung behandelt. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind tabellarisch zusammengestellt. *Ld.*

Schlumberger. Bereitung eines vegetabilischen Gummis, Xyloid genannt[3]). Franz. Pat. Nr. 219606 (Februar und Mai 1892). — Gegenstand des Patentes ist die Herstellung von Pflanzengummi aus den Sulfitlaugen der Cellulosefabrikation. Man fällt den Kalk mit Oxalsäure oder Phosphorsäure aus und dampft die Flüssigkeit ein; das entweichende Schwefeldioxyd wird als Kalksalz wiedergewonnen. Mit kohlensaurem Kalk wird die Schwefelsäure, mit Caseïn die Gerbsäure ausgefällt. Durch weiteres Eindampfen erhält man aus dem Cubikmeter Lauge 120 kg syrupartiges Gummi mit 25 bis 30 Proc. Wassergehalt. Bisulfitlösung wird auch zur Reinigung des Lohgummis empfohlen. *O. H.*

L. Maquenne. Ueber die Zusammensetzung des Honigthaus der Linde[4]). — Boussingault[5]) betrachtet den Honigthau auf Grund der Polarisation und des Reductionsvermögens als ein Gemenge von Rohrzucker, Invertzucker und Dextrin. Verfasser untersuchte den Honigthau von 100 kg Lindenblättern. Er konnte daraus *Melezitose*[6]) krystallisirt abscheiden, welche etwa 40 Proc. der Trockensubstanz ausmacht; aufserdem sind reichliche Mengen

---

[1]) Bull. soc. chim. 9, 48. — [2]) Daselbst, S. 578—580. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, Patente, 50. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 723—727; auch Compt. rend. 117, 127—129. — [5]) Boussingault, Agronomie 5, 33 (1869). — [6]) JB. f. 1858, S. 488; f. 1877, S. 903; f. 1886, S. 1224; f. 1889, S. 2061.

von *Glucose* und etwas *rechtsdrehendes Gummi* vorhanden. Saccharose fand sich in dem Honigthau nicht. Melezitose wird von Phenylhydrazinacetat langsam gespalten in ein Gemenge von Phenylglucosazon und Phenylturanosazon. Letzteres besteht aus sehr charakteristischen hellgelben, verschlungenen, langen, feinen Nadeln. *O. H.*

A. M. Villon. L'algine[1]). — Diese gummiartige Substanz wird aus Algen oder Laminarien bereitet, indem man dieselben mit Sodalösung extrahirt und die klare Flüssigkeit mit Salzsäure fällt. Der Niederschlag ist *Alginsäure*, welche mit Alkalien das lösliche *Algin* bildet, dessen Lösungen sehr klebrig sind. Das Algin wird, für sich oder in andere Metallverbindungen übergeführt, vielfach in der Industrie an Stelle von Gummi und Dextrin verwendet. *Ld.*

J. Brand. Scheinbare Salicylsäurereaction der Caramelfarbmalze[2]). — Verfasser bestätigt die Beobachtung von Munsche[3]), dafs Caramelmalz, das nachweislich ohne Zusatz von Salicylsäure dargestellt wurde, die der Salicylsäure eigenthümliche Violettfärbung mit Eisenchlorid giebt. Der Körper, welcher die Färbung bewirkt, ist sehr leicht flüchtig und kann isolirt werden, wenn man Caramelmalz mit Wasser auszieht und die Lösung mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein fettiger Rückstand, woraus beim Erhitzen Krystalle vom Schmelzp. 145 bis 150° sublimiren. Diese noch nicht analysirte Verbindung stimmt in den meisten Farbenreactionen[4]) mit Salicylsäure überein, giebt aber zum Unterschiede von dieser mit Millon's[5]) Reagens keine Rothfärbung. *O. H.*

Berthelot et André. Sur les matières organiques constitutives du sol vegetal[6]). — Es wurden verschiedene *Humussubstanzen* aus Ackererde dargestellt und der Elementaranalyse unterworfen; das Ergebnifs einer solchen Analyse wird durch die Formel $C_{13,3}H_{12,7}NO_{6,2}$ ausgedrückt. Der organische Stickstoff ist im Boden nur zum kleinen Theil als Ammoniak und Amid, zum gröfsten Theil in einer sehr beständigen Form vorhanden. Besonders betont wird das Absorptionsvermögen der Humusstoffe gegen Alkalien, namentlich gegen Kali. *Ld.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 829—830. — [2]) Chem. Centr. **64**, II, 698—699, Auszug; Zeitschr. ges. Brauw. **16**, 303—305. — [3]) Chem. Centr. **64**, II. **500**; vgl. d. JB. Abschnitt: Oxybenzoësäuren. — [4]) Vgl. Itallie u. Bodde, JB. f. 1889, S. 2449. — [5]) Vgl. Ince, JB. f. 1889, S. 2565. — [6]) Compt. rend. **116**, 666—672.

Basen.

W. A. Noyes. Ueber die Nitrite einiger Amine[1]. — In Fortführung seiner früheren Untersuchung[2] hat Verfasser eine Anzahl weiterer Amine auf die Beständigkeit ihrer Nitrite untersucht. Es ergab sich, dafs Amine von der allgemeinen Formel $RRCHNH_2$ Nitrite bilden, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. In siedender, concentrirter wässeriger Lösung werden sie indessen sämmtlich zersetzt. Die Bindung des Amids an einen alicyklischen Kohlenstoffring erhöht an und für sich die Beständigkeit der Nitrite nicht erheblich, wofür auch die Beobachtungen anderer Forscher[3] sprechen. Nicht die Ringstructur, sondern die Anhäufung von Wasserstoff in Theilen des Moleküls, welche dem Amid benachbart sind, ist nach des Verfassers Ansicht die Hauptursache für den stark basischen Charakter dieser Amine und die Beständigkeit ihrer Nitrite. Die untersuchten Amine wurden gröfstentheils durch Reduction der betreffenden Ketoxime mit Natrium und Alkohol bereitet. — Das *Diäthylcarbinamin (3-Aminopentan)*, $H_2N.CH(C_2H_5)_2$, durch Reduction von Diäthylketoxim[4] dargestellt, ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. $d_4^{20} = 0{,}7487$ und dem Siedep. 89 bis 91°. Es zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und bildet damit luftbeständige, nadelförmige Krystalle. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Das *Chlorid*, $C_5H_{11}NH_3Cl$, krystallisirt in luftbeständigen Nadeln, schmilzt bei 216 bis 217° und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Das *Chloroplatinat* bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallnadeln. Wenn Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung der Basis in trockenem Aether eingeleitet wird, so fällt das *Nitrit* in weifsen Nadeln aus. Es ist sehr zerfliefslich; seine wässerige Lösung kann im leeren Raume über Schwefelsäure ohne Zersetzung eingedunstet werden. Das trockene Salz und seine concentrirte Lösung scheinen bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt haltbar zu sein. Die verdünnte Lösung (1 : 2000) kann ohne merkliche Zersetzung einige Zeit gekocht werden. Eindampfen zur Trockne bewirkt dagegen eine fast vollständige Zersetzung des Salzes. — *Dipropylcarbinamin (4-Aminoheptan)*, $H_2N.CH(CH_2.C_2H_5)_2$, hat das spec.

---

[1] Amer. Chem. J. **15**, 539—546; Ber. **27**, 1449—1451. — [2] Amer. Chem. J. **14**, 225; Chem. Centr. **63**, II, 44. — [3] Semmler, Ber. **25**, 3519; J. Wislicenus und A. König, Ann. Chem. **275**, 350; Bamberger, JB. f. 1890, S. 838. — [4] R. Scholl, JB. f. 1888, S. 1339.

Gew. d_4^{20} = 0,7667 und siedet bei 139 bis 140°. Es löst sich nur wenig in Wasser, noch weniger als sein ebenfalls schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Carbonat. Das *Hydrochlorid*, $C_7H_{15}NH_3Cl$, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln, schmilzt bei 241 bis 242° und giebt ein in hellgelben Schuppen krystallisirendes, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliches *Platinchloriddoppelsalz*. Das *Nitrit* löst sich sehr leicht in Wasser und ist in kalter Lösung beständig. Bei 3/4 stündigem Erhitzen der concentrirten Lösung in siedendem Wasser werden etwa 80 Proc. des Salzes zersetzt. — Durch Behandlung von Isovalerylchlorid mit wasserfreiem Eisenchlorid nach Hamonet[1]) wurde (mit sehr schlechter Ausbeute) Isovaleron[2]) dargestellt. Das Keton wurde in das Ketoxim übergeführt und dieses mit Natrium und Alkohol zu *Diisobutylcarbinamin (4-Amino-2,6-dimethylheptan)*, $H_2N.CH[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$, reducirt. Dieses Amin ist eine farblose, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. d_4^{20} = 0,772 und dem Siedep. 166 bis 167°, fast unlöslich in Wasser. Das *Chlorid*, $C_9H_{19}NH_3Cl$, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 247 bis 248°, löst sich nur mäfsig in Wasser und bildet ein fast unlösliches, aus hellgelben Nadeln bestehendes *Platindoppelsalz*. Beim Vermischen concentrirter Lösungen des Chlorids und von Natriumnitrit fällt das *Nitrit* des Amins in feinen Nadeln aus, welche sich leicht in Wasser lösen. Bei kurzem Erhitzen im Wasserbade giebt die Lösung etwa 79 Proc. ihres Stickstoffgehaltes ab. — Das *Nitrit* des *p-Diamidohexamethylens* (1,4-Diaminocyklohexans) zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lösung weniger als die anderen Nitrite, ist aber nicht so beständig, wie früher[3]) angenommen wurde. — Das *Nitrit* von *Dihydromesoanthramin*[4]) ist in kalter Lösung beständig, verliert beim Erhitzen ungefähr 79 Proc. seines Stickstoffs und geht in Anthracen über. Das *Nitrit* des *Diphenylcarbinamins* bildet ziemlich schwer lösliche Nadeln, hält sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und zersetzt sich in heifser Lösung in Diphenylcarbinol, Stickstoff und Wasser. *O. H.*

A. Michaelis. Ueber die Thionylamine[5]). — Verfasser giebt

---

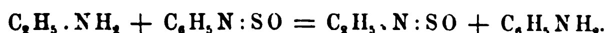
[1]) JB. f. 1888, S. 1581; f. 1890, S. 1472. — [2]) E. Schmidt, JB. f. 1872, S. 465, giebt den Siedepunkt des aus valeriansaurem Kalk dargestellten Valerons zu 181 bis 182° an; Hamonet fand für sein Valeron 165 bis 167° und der Verfasser für die gleiche Verbindung 168 bis 172°. Hieraus schliefst der Verfasser wohl mit Unrecht, dafs Schmidt's Keton normales Valeron (5-Nonanon) gewesen sei. *O. H.* — [3]) JB. f. 1889, S. 1744. — [4]) JB. f. 1890, S. 1011. — [5]) Ann. Chem. 274, 173—186.

in dieser zusammenfassenden Abhandlung eine allgemeine Uebersicht über die von ihm und seinen Schülern bei der Untersuchung der Thionylamine [1]) erhaltenen Resultate. Danach sind die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe dadurch charakterisirt, dafs sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl, SO, ersetzen lassen. Die Thionylamine haben also für die primären Amine eine ähnliche Bedeutung, wie die Nitrosoverbindungen für die secundären. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf verschiedene Amine ergaben sich folgende allgemeine Resultate: 1. Die primären aliphatischen Amine setzen sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid glatt nach der Gleichung um:



$$SOCl_2 + 3\,Alk.NH_2 = Alk.N:SO + 2\,Alk.NH_3Cl.$$

Auf das salzsaure Salz dieser Amine wirkt das Thionylchlorid nicht ein. Aliphatische Thionylamine entstehen ferner leicht durch Wechselwirkung eines aliphatischen Amins mit Thionylanilin, z. B.:



$$C_2H_5.NH_2 + C_6H_5N:SO = C_2H_5.N:SO + C_6H_5NH_2.$$

Diese Thionylamine sind unzersetzt siedende, an der Luft rauchende, erstickend riechende Flüssigkeiten, welche schon von Wasser zu Amin und Schwefeldioxyd zersetzt werden. 2. Das Benzylamin bildet mit Thionylchlorid kein Thionylamin, sondern Benzaldehyd und chlorwasserstoffsaures Benzylamin neben einer noch nicht näher untersuchten schwefelhaltigen Verbindung. 3. Die Amine der aromatischen Reihe setzen sich sowohl als solche, wie auch als chlorwasserstoffsaure Salze mit Thionylchlorid äufserst leicht um in Thionylamine und Salzsäure. Diese Umsetzung erfolgt, wenn das salzsaure Salz mit Benzol übergossen und dann mit der berechneten Menge Thionylchlorid im Wasserbade erhitzt wird. Ohne Benzol entstehen schwer lösliche blaue Farbstoffe. Die einfachen aromatischen Thionylamine sind gelb gefärbte, unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Durch Alkali werden sie sämmtlich leicht in primäres Amin und schwefligsaures Salz übergeführt. Gegen Wasser sind sie um so beständiger, je mehr Methylradicale der aromatische Rest enthält. 4. Aromatische Amine, worin Wasserstoff durch Halogen oder NO_2 substituirt ist, geben ebenso leicht wie die einfachen Amine Thionylamine, die zum Theil fest sind und schön krystallisiren. Amidophenole oder Amidobenzoësäuren geben keine

[1]) JB. f. 1890, S. 982; f. 1891, S. 873.

Thionylverbindungen; sobald aber der Hydroxylwasserstoff durch Alkyl ersetzt wird, wirkt das Thionylchlorid normal ein. 5. p- und m-Phenylendiamin bilden schon beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Thionylchlorid Thionylamine von der Formel $C_6H_4(N:SO)_2$. Dieselben sind fest und werden schon durch Wasser zersetzt. o-Phenylendiamin bildet mit Thionylchlorid sowohl wie mit Thionylanilin das Piazthiol, $C_6H_4<{N \atop N}>S$. 6. Benzidin, Tolidin, Amidostilben bilden leicht Thionylamine. Dasselbe ist der Fall mit dem Amidoazobenzol und Diamidoazobenzol. — Durch die Feuchtigkeit der Luft oder durch wenig Wasser werden die Thionylamine in Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd übergeführt. Im Allgemeinen existiren je zwei solcher Verbindungen[1]), eine Thionaminsäure, $Alk.NH.SO_2H$, und das Aminsalz derselben, $Alk.NH.SO_2NH_3Alk$. Bei den aromatischen Aminen ist die erste Verbindungsform unbeständig und geht unter Abgabe von Schwefeldioxyd leicht in die zweite über. Bei den Anfangsgliedern der aliphatischen Amine kann man nur die Thionaminsäure leicht erhalten; die höheren Glieder bilden beide Verbindungen. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Thionylamins (bei den aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins) Benzaldehyd oder einen anderen aromatischen Aldehyd, so scheiden sich unter Wasseraufnahme sofort feste, meist schön krystallisirende Verbindungen aus, die durch Vereinigung der Schwefligsäureverbindungen mit dem Aldehyd entstehen. Die Benzaldehydverbindungen entsprechen den Formeln:



$Alk.N(.SO_2H).CH(OH).C_6H_5$ und $Alk.N(.SO_2NH_3.Alk).CH(OH).C_6H_5$.

Die aromatischen Amine bilden meistens auch hier nur die zweite Verbindungsform[2]). *O. H.*

---

[1]) Vgl. Schiff, JB. f. 1866, S. 440; f. 1881, S. 581. — [2]) Die *Darstellung des Thionylchlorids* geschah theils nach Schiff durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phosphorpentachlorid, theils durch Reaction von Zweifach- bezw. Vierfach-Chlorschwefel auf Schwefelsäureanhydrid nach der Gleichung: $SO_3 + SCl_2 = SO_2 + SOCl_2$. Letztere Methode liefert 80 Proc. der theoretischen Ausbeute und ist billiger, erfordert aber mehr Arbeit. Wahrscheinlich verläuft die Reaction in zwei Phasen, indem sich zuerst aus Vierfach-Chlorschwefel und Schwefeltrioxyd Thionylchlorid, Schwefeldioxyd und Chlor bilden und das Chlor zur Bildung weiteren Vierfach-Chlorschwefels verbraucht wird. Dem entsprechend bildet sich stets eine nicht unbeträchtliche Menge Pyrosulfurylchlorid als Nebenproduct, vermuthlich nach der Gleichung: $2SO_3 + SCl_4 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2$. Zur Ausführung der Darstellung führt man Einfach-Chlorschwefel durch Einleiten von Chlor unter Kühlung mit Eis und Kochsalz in Zweifach-Chlorschwefel

A. Michaelis und O. Storbeck[1]) stellten Thionyldiäthylhydrazon, $(C_2H_5)_2NN{=}SO$, dar durch Behandeln einer Lösung von Diäthylhydrazin (5,5 g) in wasserfreiem Aether (50 g) mit Thionylchlorid (2,5 g) in ebenfalls ätherischer (5 g) Lösung unter Eiskühlung. Es stellt ein völlig farbloses, unter 20 mm Druck bei 73° siedendes Oel von schwach aromatischem Geruch dar, welches in Wasser untersinkt und von Wasser allmählich zersetzt wird. Hiernach bilden die aliphatischen Hydrazine, ebenso wie die aromatischen[2]), leicht Thionylhydrazone, welche aber, ähnlich wie die Thionylamine, schon durch Wasser zersetzt werden. *Wt.*

A. Michaelis und O. Storbeck. Die Thionylamine der aliphatischen Reihe[3]). — *Thionylmethylamin*, $CH_3N:SO$, durch Reaction von Methylamin auf eine Lösung von Thionylanilin in Toluol dargestellt, ist eine farblose, an der Luft rauchende, dem Chlorkalk ähnlich riechende, bei 58 bis 59° siedende Flüssigkeit. Da sich erhebliche Mengen eines festen, unlöslichen, amorphen Nebenproductes bilden, ist die Ausbeute an Thionylmethylamin gering. — *Thionyläthylamin*, früher[4]) bereits beschrieben, entsteht nach beiden oben angegebenen Methoden in besserer Ausbeute. Beim Aufbewahren im geschlossenen Rohre geht es allmählich in eine braune, schmierige Masse über. Mit Wasser mischt es sich nicht, wird davon aber schnell in Aethylthionaminsäure übergeführt. — *Thionylnormalpropylamin*, $C_3H_7N:SO$, siedet bei 104°. Auf Wasser schwimmt es zunächst und löst sich erst bei wiederholtem Schütteln als Propylthionaminsäure, die beim Eindampfen der Lösung zurückbleibt. — *Thionylisobutylamin*, $C_4H_9N:SO$, ist eine bei 116° siedende Flüssigkeit von süfslich stechendem Geruch. Auf der Haut wirkt sie laugenhaft ätzend. — *Thionyl-n-amylamin*, $C_5H_{11}N:SO$, riecht nur noch wenig stechend, mehr esterartig, siedet unter 50 mm Druck bei 85°, unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich. — Die Verbindungen der aliphatischen

über. Diesen bringt man in einen geräumigen, mit Rückflufskühler und Abzugsrohr versehenen Kolben, kühlt den Kolben mit Eiswasser und destillirt 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid hinein. Unter Entwickelung von Schwefeldioxyd scheidet sich anfangs meist ein fester Körper ($S_2O_3Cl_4$?) aus, der entweder von selbst wieder verschwindet oder zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade zur Auflösung gebracht wird. Die Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Pyrosulfurylchlorid zurückbleibt, während das Thionylchlorid mit etwas Zweifach-Chlorschwefel übergeht. Zur Entfernung des letzteren wird die Destillation unter Zusatz von Schwefel öfter wiederholt, welcher den Chlorschwefel in höher siedenden Einfach-Chlorschwefel überführt. — [1]) Ber. **26**, 310. — [2]) JB. f. 1889, S. 1283 ff. — [3]) Ann. Chem. **274**, 187—196. — [4]) JB. f. 1891, S. 874.

Amine mit Schwefeldioxyd. *Aethylthionaminsäure*, $C_2H_5.NH.SO_2H$, scheidet sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung von Aethylamin als weifses, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliches Pulver aus. *n-Propylaminthionaminsäure*, $C_3H_7.NH.SO_2H$, gleicht der vorausgehenden Verbindung. *Isobutylthionaminsäure*, $C_4H_9.NH.SO_2H$, ist weniger hygroskopisch und giebt an der Luft leicht Schwefeldioxyd ab, indem sie in das *isobutylthionaminsaure Isobutylamin*, $C_4H_9.NH.SO_2NH_3.C_4H_9$, übergeht. Dieses ist ein weifses, luftbeständiges, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. *n-Amylthionaminsäure*, $C_5H_{11}.NH.SO_2H$, ist ein weifses, mikrokrystallinisches Pulver und geht an der Luft in *n-amylthionaminsaures Amylamin*, $C_5H_{11}.NH.SO_2NH_3.C_5H_{11}$, über. — Verbindungen der aliphatischen Amine mit Schwefeldioxyd und Benzaldehyd. Die vom Aethylthionylamin sich ableitende Verbindung ist unbeständig und nicht rein zu erhalten. Die *Benzaldehydpropylthionaminsäure*, $C_3H_7.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$, bildet weifse Krystalle, die bei 96° schmelzen, sich sehr leicht in Wasser, mäfsig in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer und scheidet beim Kochen oder beim Zusatz von Schwefelsäure in der Kälte Benzaldehyd ab. Versetzt man die kalte, wässerige Lösung mit Anilin, so erstarrt sie nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von *benzaldehydpropylthionaminsaurem Anilin*, $C_3H_7.N(SO_2NH_3.C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$. Dieses Salz schmilzt bei 145° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — *Benzaldehydisobutylthionaminsäure*, $C_4H_9.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$, schmilzt bei 116 bis 117°. Das *Anilinsalz*, $C_4H_9.N(SO_2NH_3.C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$, bildet feine Krystallnadeln vom Schmelzp. 160°. — *Benzaldehyd-n-amylthionaminsäure*, $C_5H_{11}.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$, krystallisirt in weifsen, bei 113° schmelzenden Nadeln; ihr *Anilinsalz* schmilzt bei 138°.

O. H.

A. Michaelis und W. Jacobi. Ueber die Thionylamine ungesättigter Basen und über Thionylphenylpropylamin [1]). — Aus Thionylchlorid und Allylamin konnte Thionylallylamin nicht erhalten werden. Mit Butallylmethylcarbinamin [2]) wurde *Butallylmethylcarbinthionylamin*, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).N:SO$, erhalten. Diese Verbindung ist eine farblose, schwach rauchende, süfslich-aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9986 bei 15° und dem Siedep. 156 bis 158°. Von Wasser wird sie

[1]) Ber. 26, 2158—2162; vgl. diesen JB., S. 909. — [2]) JB. f. 1891, S. 857.

langsam, von Alkali rasch zersetzt. *Phenpropylamin*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, wurde nach der etwas abgeänderten Methode von Tafel[1]) dargestellt. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem, schwach aromatischem Geruch, dem spec. Gew. 0,951 bei 15° und dem Siedep. 216 bis 218°. In Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniſs löslich, in Wasser fast unlöslich. Chlorwasserstoffgas fällt aus der Aetherlösung das seidenglänzende, luftbeständige Hydrochlorid aus. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_9H_{11}NH_3Cl)_2PtCl_4$, ist blaſsgelb, kleinblätterig krystallinisch, in Wasser schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Mit Phenylsenföl entsteht der *Phenylphenpropylthioharnstoff*, $C_6H_5.NH.CS.NH.C_9H_{11}$, welcher bei 95 bis 96° schmilzt und sich in kaltem Alkohol schwer, in heiſsem leicht auflöst. Das *Phenpropylthionylamin*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N:SO$, wurde durch Erhitzen des chlorwasserstoffsauren Phenpropylamins mit Thionylchlorid und Benzol, bis unter Entwickelung von Chlorwasserstoff fast völlige Lösung eingetreten war, dargestellt. Es wurde als klare, braungelbe, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche sich bei der Destillation auch unter vermindertem Druck ohne Bildung eines Aldehyds zersetzt; sie ist schwerer als Wasser und zerlegt sich mit Alkali in schwefligsaures Salz und Phenpropylamin. Wenn man die Lösung von Phenpropylamin in trockenem Aether mit Schwefeldioxyd versetzt, so fällt *Phenpropylthionaminsäure*, $C_6H_5.C_3H_6.NH.SO_2H$, als luftbeständiges, weiſses, amorphes Pulver aus, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst. Wenn die alkoholische Lösung mit der äquivalenten Menge Phenpropylamin versetzt wird, so scheidet sich nach einiger Zeit das *phenpropylthionaminsaure Phenpropylamin*, $C_6H_5.C_3H_6.NH.SO_2NH_3.C_3H_6.C_6H_5$, in glänzenden Krystallblättchen aus, welche sich bei 290° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. *Benzaldehydphenpropylthionaminsäure*, $C_6H_5.C_3H_6.N(SO_2H).CHOH.C_6H_5$, scheidet sich in quadratischen Blättchen allmählich aus, wenn man zu der wässerigen Lösung der Phenpropylthionaminsäure die berechnete Menge Benzaldehyd fügt. Die Verbindung schmilzt bei 105 bis 106°. *O. H.*

G. Jacquemin. Gewinnung des Ammoniaks und Methylamins aus den Dämpfen der Destillerien[2]). Franz. Pat. Nr. 222604 vom 1. Juli 1892. — Die ammoniakhaltigen Condensationsflüssigkeiten aus den Dämpfen der Weinrückstände werden mit Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure abgesättigt und darin das *Ammoniak*

[1]) JB. f. 1886, S. 685. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, 125.

als phosphorsaure Ammoniakmagnesia abgeschieden. Die rückständige Flüssigkeit wird dann mit gelbem Blutlaugensalz versetzt, worauf das *Methylamin* als ganz unlösliches Doppelsalz ausfällt. *Sd.*

A. Berg. Ueber die Chloramine[1]). — Das *Methylchloramin*, CH_3NHCl, entsteht bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf Methylammoniumchlorid. Es ist eine fast farblose, sehr flüchtige, aufserordentlich stechend riechende Flüssigkeit, welche sich in ungefähr ihrem zehnfachen Gewicht Wasser auflöst. Das *Dimethylchloramin*, $(CH_3)_2NCl$, auf analoge Weise dargestellt, ist eine fast farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch. Es hat bei 0° das spec. Gew. 0,986, siedet unter 765 mm Druck bei 46° und löst sich in 8 Vol. Wasser. Wenn es in alkoholischer Lösung mit Cyankalium am Rückflufskühler gekocht wird, so entsteht Dimethylcyanamid. Man säuert die über 130° überdestillirende Fraction mit verdünnter Salzsäure an und zieht mit Aether aus. Das *Dimethylcyanamid*, $(CH_3)_2NCN$, siedet unter 760 mm Druck bei 163,5° und löst sich in Wasser. Aus der salzsauren Lösung wird durch Kali eine alkalische Verbindung, vielleicht Tetramethylguanidin, abgeschieden, welche durch abermalige Auflösung in Salzsäure und Abscheidung mit Kali in *Tetramethylharnstoff*[2]), $CO[N(CH_3)_2]_2$, eine bei 168° siedende Flüssigkeit, übergeht. *Aethylchloramin* und *Diäthylchloramin* können nach derselben Methode bereitet werden. — Mit Jodkalium tauschen die Chloramine, und zwar besonders leicht die unteren, wasserlöslichen Glieder der Reihe, ihr Chlor gegen Jod aus. Eine wässerige Lösung von Methylchloramin giebt mit Jodkaliumlösung einen sehr wenig beständigen, kastanienbraunen Niederschlag, wahrscheinlich *Methyljodamin*. Gegen Seliwanow[3]), welcher die Chloramine als Amide der unterchlorigen Säure auffafst, weil sie beim Destilliren mit verdünnten Säuren unterchlorige Säure übergehen lassen sollen, bemerkt Verfasser, dafs eine solche Umsetzung bei den von ihm daraufhin untersuchten Chloraminen, Amyldichloramin und Diamylchloramin, jedenfalls nicht stattfindet. *O. H.*

Louis Henry. Ueber die Ammoniakderivate des Methylaldehyds[4]). — Methylaldehyd reagirt in wässeriger Lösung lebhaft mit den primären und secundären Aminen. Wenn man zur

---

[1]) Compt. rend. 116, 887—889. — [2]) JB. f. 1884, S. 501; Michler u. Escherich, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 1161. — [3]) Ber. 25, 3621. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 8, 200—207.

40proc. wässerigen Lösung des Aldehyds nach und nach und unter Abkühlung die 30proc. wässerige Lösung der äquivalenten Menge von Methylamin fügt, so kann man aus der Mischung durch festes Kali *Methylmethylenamin*, $H_3C.N:CH_2$, ausscheiden. Dieses ist eine farblose, schwach fischartig riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether fest wird, dann bei — 27° schmilzt, bei 166° siedet, bei 18,7° das spec. Gew. 0,9215 hat und sich leicht in Wasser löst. Es bildet ein unbeständiges Hydrat, $C_2H_5N + H_2O$. *Aethylmethylenamin* schmilzt bei — 45 bis — 50°, siedet bei 207 bis 208°, hat bei 18,7° das spec. Gew. 0,8923 und löst sich schwerer in Wasser. *Propylmethylenamin* siedet bei 248°, hat bei 18,7° das spec. Gew. 0,88 und löst sich nicht in Wasser. — Die Einwirkung von 2 Mol. Dimethylamin auf 1 Mol. Methylaldehyd in wässeriger Lösung erfolgt unter bedeutender Wärmeentwickelung, weshalb man nur kleine Mengen der ersteren Verbindung unter Abkühlung in die letztere eintragen darf. *Tetramethylmethylendiamin*, $(CH_3)_2N.CH_2.N(CH_3)_2$, ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, welche bei 18,7° das spec. Gew. 0,7491 hat, in fester Kohlensäure und Aether nicht fest wird, bei etwa 85° siedet und sich in Wasser löst. *Tetraäthylmethylendiamin* riecht schwach, hat bei 18,7° das spec. Gew. 0,8105, siedet bei 168° und löst sich sehr wenig in Wasser. *Tetrapropylmethylendiamin* hat bei 18° das spec. Gew. 0,8014 und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 225 bis 230°. Piperidin bildet mit Methylaldehyd das *normale Methylendiamylendiamin*, $C_5H_{10}N.CH_2.NC_5H_{10}$, eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9148 bei 18,7°, welche beim Abkühlen in kleinen Nadeln vom Schmelzp. — 2° krystallisirt, bei 237 bis 238° siedet und sich nicht in Wasser löst. Alle diese Verbindungen sind unlöslich in Alkalien und werden durch Säuren in Methylaldehyd und Ammoniakbasen gespalten. Auf die in der Abhandlung hervorgehobenen Beziehungen zwischen den Siedepunkten der Methylen- und der Carbonylverbindungen sei hier verwiesen. Die Reaction von Ammoniak auf Methylaldehyd erklärt der Verfasser auf die gleiche Weise wie Trillat und Fayollat[1]).

O. H.

Le Bel. Ueber den Dimorphismus des Chlorplatinats von Dimethylamin[2]). — Bei dem resultatlosen Versuch, ein Doppelsalz von Dimethylammoniumplatinchlorid und Diisobutylammoniumplatinchlorid darzustellen, beobachtete Verfasser wiederum die von

[1]) Vgl. diesen JB., S. 931. — [2]) Compt. rend. **116**, 513—514.

Vincent[1]) entdeckte, von Hjortdahl[1]) und später von Negri[2]) gemessene zweite Krystallform des Dimethylammoniumsalzes. Diese rhombischen Krystalle mit dem charakteristischen Winkel (011) : (010) = 48° 20′ unterscheiden sich von den gewöhnlichen rothgelben Krystallen[3]) mit dem spec. Gew. 2,27 auch durch ihre rein gelbe Farbe, ihr geringeres specifisches Gewicht 2,12 und dadurch, dafs sie viel Luft einschliefsen, die beim Auflösen frei wird. Aus der Lösung erhält man unter 0° wieder die Vincent'schen Krystalle; die Umwandlungstemperatur scheint bei 10° zu liegen. Der Uebergang von einer Form zur anderen findet aber nicht plötzlich statt. Ein Krystallisirgefäfs, das lange der Kälte ausgesetzt war, lieferte dann bei 30° noch acht Tage lang gelbe Krystalle, hierauf gewöhnliche. Man kann annehmen, dafs das Krystallmolekül in Lösung existire; man kann aber auch an eine sehr unbeständige chemische Isomerie denken. Die Krystalle von Vincent können auch durch Zusatz des in Würfeln krystallisirenden Trimethylammoniumplatinchlorids zu der Lösung hervorgebracht werden. *O. H.*

Carl Kjellin. Ueber substituirte Hydroxylamine[4]). — Beim Alkyliren der aromatischen Synaldoxime entstehen Alkylderivate, welche ihr Alkyl an Stickstoff gebunden haben und beim Spalten mit Säuren β-Monoalkylhydroxylamine geben[5]). Die beim Alkyliren gleichzeitig gebildeten wahren Oximester, welche bei der Spaltung α-Hydroxylamin liefern würden, werden durch Destillation mit Wasserdampf, womit sie im Gegensatz zu den Stickstoffestern flüchtig sind, vorher entfernt[6]). Durch Kochen des am Stickstoff äthylirten m-Nitrobenzsynaldoxims mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wurde das nicht krystallisirbare Hydrochlorid des β-Aethylhydroxylamins[7]) erhalten. Durch Umsetzung desselben mit Natriummethylat entsteht das freie *β-Aethylhydroxylamin*, $C_2H_5.NH.OH$; durch Destillation, dann Sublimation im Vacuum wird es von dem Methylalkohol getrennt. Man erhält 45 Proc. der theoretischen Ausbeute. Die Verbindung bildet farb- und geruchlose, perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche unzersetzt bei 59 bis 60° schmelzen, sich sehr leicht in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, wenig in Aether, Benzol und kaltem, ziemlich leicht in heifsem Ligroin lösen. Auf einem Uhrglase

---

[1]) JB. f. 1882, S. 474. — [2]) Gazz. chim. ital. 22, II, 520—522. — [3]) Gemessen von Lüdecke, JB. f. 1880, S. 512; Topsoë, JB. f. 1883, S. 618. — [4]) Ber. 26, 2377—2385. — [5]) JB. f. 1889, S. 1157. — [6]) JB. f. 1890, S. 1083. — [7]) JB. f. 1890, S. 924.

verflüchtigt sich das β-Aethylhydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur; an feuchter Luft zieht es Wasser an und zerfliefst. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich gelb und nimmt einen piperidinähnlichen Geruch an; es ist nicht explosiv. Es reagirt stark alkalisch und reducirt alkalische Kupfer- und Silberlösung ebenso stark wie das Hydroxylamin selbst. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° wird es zu Aethylamin reducirt, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° in Ammoniak und wahrscheinlich Aethylaldehyd gespalten. Das *saure Oxalat*, $C_2H_5NHOH, C_2H_2O_4$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, anscheinend rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 95 bis 97°; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Phenylisocyanat vereinigt sich das β-Aethylhydroxylamin zu einer Verbindung $C_9H_{12}N_2O_2$, wahrscheinlich *Hydroxyäthylphenylharnstoff*, $HO.(C_2H_5)N.CO.NH.C_6H_5$. Diese Verbindung scheidet sich aus einer Mischung von Ligroin und Essigester in wasserhellen Krystallen aus, die bei 98° schmelzen und bei 145° anfangen, sich zu zersetzen. Mit Eisenchlorid giebt sie in alkoholischer Lösung eine dunkel blauviolette Färbung. Durch verdünnte Natronlauge wird sie erst beim Kochen in s-Diphenylharnstoff, Anilin, Kohlensäure und β-Aethylhydroxylamin gespalten. Das *β-Methylhydroxylamin*, $CH_3.NH.OH$, wie die Aethylverbindung dargestellt, krystallisirt in farblosen und geruchlosen Prismen vom Schmelzp. 42°. Unter 15 mm Druck siedet es bei 62,5°. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Reagentien gleicht es der Aethylverbindung. Das *Hydrochlorid* [1]) desselben schmilzt bei 88 bis 90°. Sulfat und weinsaures Salz krystallisiren nicht, das Oxalat nur schwer. Das *Pikrat*, $CH_3NH_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben, durchsichtigen Täfelchen, schmilzt bei 128 bis 130° und löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Mit Phenylisocyanat entsteht *Hydroxymethylphenylharnstoff*, $HO.(CH_3)N.CO.NH.C_6H_5$, der aus heifsem Ligroin in kleinen monoklinen oder triklinen Tafeln krystallisirt, welche unzersetzt bei 93 bis 84° (?) schmelzen und sich gegen 145° zersetzen. Die Verbindung löst sich leicht in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und verhält sich gegen Eisenchlorid sowie gegen Natronlauge wie die Aethylverbindung. — Wenn Hydroxylamin mit Phenylisocyanat in Benzollösung zusammengebracht wird, so scheidet sich *s-Phenyloxyharnstoff*, $HO.NH.CO.NH.C_6H_5$, als weifses Pulver aus, das unter Zersetzung bei 144° schmilzt und sich in allen

---

[1]) JB. f. 1890, S. 1090.

gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löst. Im Gegensatz zu dem Verhalten des β-Methyl- und β-Aethylhydroxylamins verbindet sich das Hydroxylamin noch mit einem zweiten Molekül Phenylisocyanat zu *Diphenyloxybiuret*, $C_6H_5.NH.CO.N(OH).CO.NH.C_6H_5$. Diese Verbindung entsteht auch beim Kochen des s-Phenyloxyharnstoffs [1]) mit Alkohol in Form von schwer löslichen Nadeln, welche bei 178° unter Zersetzung schmelzen, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung geben und durch kochende Natronlauge in Anilin, Diphenylharnstoff, Hydroxylamin und Kohlensäure zerlegt werden. *O. H.*

J. W. Brühl. Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen [2]). — Das freie *β-Methylhydroxylamin* [3]) zeigt grofse Neigung zur Ueberschmelzung, weshalb seine Brechungsindices bei 20° bestimmt werden konnten. Es wurde gefunden: $d_4^{20} = 1{,}0003$; Brechungsindex: $n_{Li} = 1{,}41374$, $n_{H\alpha} = 1{,}41415$, $n_{Na} = 1{,}41638$, $n_{H\gamma} = 1{,}42639$; Molekularrefraction nach der Lorenz'schen Formel: $\mathfrak{M}_\alpha = 11{,}74$, $\mathfrak{M}_{Na} = 11{,}80$; Dispersion: $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0{,}31$. Das *β-Aethylhydroxylamin* mufste bei viel höherer Temperatur untersucht werden, wodurch erfahrungsgemäfs die nach Lorenz berechneten Refractionsmafse zu hoch ausfallen. Gefunden: $d_4^{63,9} = 0{,}9079$, $n_{Li} = 1{,}41358$, $n_{H\alpha} = 1{,}41381$, $n_{Na} = 1{,}41519$, $n_{H\gamma} = 1{,}42463$; $\mathfrak{M}_\alpha = 16{,}78$, $\mathfrak{M}_{Na} = 16{,}83$; $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0{,}39$. Wenn man aus den optischen Constanten des Hydroxylamins durch Addition der betreffenden Werthe für CH_2, wie sie aus den stickstofffreien Verbindungen abgeleitet wurden, die Werthe für die Homologen berechnet, so ergiebt sich bei der Methylverbindung eine vorzügliche, bei der Aethylverbindung eine hinreichende Uebereinstimmung mit der Beobachtung. Die Atomrefraction und -dispersion des Sauerstoffs wurden durch Vergleichung der Werthe für Ammoniak und Methylamin mit denen der Hydroxylamine abgeleitet und betrugen im Mittel: $\mathfrak{r}_\alpha = 1{,}535$, $\mathfrak{r}_{Na} = 1{,}565$, $\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha = 0{,}015$. Da diese Werthe mit denjenigen des Sauerstoffs im Wasser und den Hydroxylverbindungen übereinstimmen, von denen des doppelt gebundenen Sauerstoffs aber verschieden sind, kann das Hydroxylamin nicht die Constitution $H_3N:O$ besitzen. Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs im Hydroxylamin und β-Methylhydroxylamin sind sehr nahe einander und den aus

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. 150, 242. — [2]) Ber. 26, 2514—2520; Referat über den anorganischen Theil siehe diesen JB., S. 335. — [3]) Von Kjellin dargestellt, siehe voranstehendes Referat.

dem Ammoniak abgeleiteten Werthen gleich. Die Mittelwerthe aus allen drei Serien betragen: $r_\alpha = 2{,}332$, $r_{Na} = 2{,}495$, $r_\gamma - r_\alpha = 0{,}072$. *O. H.*

G. Kleine. Einwirkung von Aethylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid auf Trimethylamin [1]). — Die Olefinbromide verhalten sich gegen Amide verschieden, je nach ihrer Constitution. Die Halogenwasserstoffäther der primären einatomigen Alkohole verbinden sich nach von Hofmann mit Aminen direct zu Tetraalkylammoniumhalogen. Von den Monobrompropylenverbindungen addiren nach Reboul nur diejenigen, welche die Gruppe CH_2Br enthalten, Amine. Dementsprechend liefert auch nach den Versuchen des Verfassers Isocrotylbromid, $CHBr{=}C(CH_3)_2$, mit Trimethylamin keine Verbindung. Bei den Haloidäthern der secundären und tertiären Alkohole verläuft die Reaction so, dafs sich ihr Halogen als Halogenwasserstoff abspaltet, und dieser sich mit dem Amin verbindet. Verfasser zeigt des Weiteren an Beispielen, dafs die Dihalogenadditionsproducte der Olefine sich nur dann direct mit Aminen verbinden, wenn sie zwei CH_2-Halogengruppen enthalten. Allerdings kann eines der in Form von CH_2Br vorhandenen Bromatome durch OH ersetzt sein, wie im Aethylen- oder Trimethylenbromhydrin, oder es kann auch, wie im Epibromhydrin, ein Halogenatom der Gruppe CH_2Br und 1 H der secundären CH_2-Gruppe durch ein O ersetzt sein. Nach Bode tritt sogar noch Addition ein, wenn ein Wasserstoffatom der CH_2-Halogengruppe durch einen aromatischen Rest ersetzt ist, wie z. B. Styrolbromid sich mit Trimethylamin vereinigt. Nach Verfasser müssen beide Halogenatome als CH_2-Halogengruppen vorhanden sein, um sich direct zu *gleichen* Molekülen mit Trimethylamin zu verbinden. 2 Mol. Base werden, wenn auch in geringem Mafse, von 1 Mol. Bromid addirt a) bei dem zweifach symmetrisch methylirten Aethylenbromid, b) dem Pseudobutylenbromid und c) dem tertiären Amylenbromid. Mit Trimethylamin reagirt Pseudocrotylbromid nicht, Monobrompropylen nur wenig, die Isocrotyl- und Valerylverbindungen dagegen weit stärker. — *Experimenteller Theil. Isobutylenbromid*, $CH_2Br.CBr(CH_3)_2$, liefert mit Trimethylamin (2 Mol.) unter Bromwasserstoffabspaltung 1. *Trimethylaminbromhydrat*, $N(CH_3)_3.HBr$, 2. *Isocrotylbromid*, $CHBr{=}C(CH_3)_2$, vom Siedep. 90 bis 92°, und 3. eine dem Neurin homologe Verbindung, das *Isocrotyltrimethylammoniumbromid*,

[1]) Zeitschr. Naturw. 66, 1—72; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 16—18.

$C_4H_7NBr(CH_3)_3$. Physiologisch wirken Isocrotyl- und Valeryltrimethylammoniumchlorid wie das Allyltrimethylammoniumchlorid, d. h. alle drei Gifte rufen eine starke Erregung der Drüsensecretion und eine Lähmung der Nervenverbindungen in den quergestreiften Muskeln hervor. — *Pseudobutylenbromid* reagirt mit 1 Mol. Trimethylamin unter Bildung von *Trimethylaminbromhydrat*; mit 2 Mol. Trimethylamin liefert das Bromid (1 Mol.) 1. *Trimethylaminbromhydrat*, $N(CH_3)_3.HBr$, 2. *Pseudocrotylbromid*, C_4H_7Br, vom Siedep. 90 bis 91,8°, in grofser Menge, und 3. *Hexamethylpseudobutylendiaminbromür*, $C_4H_8N_2Br_2(CH_3)_6$, in geringer Menge. — Beim längeren Erwärmen von *Aethylenbromid* mit 2 Mol. Trimethylamin in einer Druckflasche auf 100° erhielt Verfasser 1. *Tetramethylammoniumbromid*, $(CH_3)_4NBr$, weifse Blättchen; 2. *Trimethylaminäthylenbromid*, $C_2H_4BrNBr(CH_3)_3$; 3. *Trimethylaminbromhydrat*, $N(CH_3)_3HBr$, in kleiner Menge; 4. ein *Aldehydharz*; 5. *Hexamethyläthylendiaminbromür*, $C_2H_4N_2(CH_3)_6Br_2$; 6. *Trimethylvinylammoniumbromid* (*Neurinbromid*); 7. *Dimethylaminbromid* und 8. *Aldehyd*. Danach kann sich im statu nascendi Vinylbromid mit Trimethylamin vereinigen. — Bei der Einwirkung von *Propylenbromid* auf Trimethylamin entsteht a) bei 100° 1. *Trimethylaminbromhydrat*; 2. *β-Propenyltrimethylammoniumbromid*, $C_3H_5N(CH_3)_3Br$, ein Homologes des Neurins; 3. *Dimethylaminbromhydrat*, $N(CH_3)_2H.HBr$, und 4. *α-Monobrompropylen*. b) Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet Propylenbromid mit 2 Mol. Trimethylamin ebenfalls HBr ab. — Reines *Amylenbromid* vom Siedep. 74° bei 15 mm Druck giebt mit alkoholischer 30 proc. Trimethylaminlösung bei 100° in der Druckflasche 1. *Trimethylaminbromhydrat*; 2. *Valeryltrimethylammoniumbromid*, $C_5H_9N(CH_3)_3Br$, ein Homologes des Neurins von stark giftigen Eigenschaften (s. o.); 3. *Hexamethylamylendiaminbromid*, $C_5H_{10}N_2(CH_3)_6Br_2$. — Das Valeryltrimethylammoniumbromid addirt unter Aufhebung der doppelten Bindung 10 At. Brom und zwar 8 als Perbrom. Bei gewöhnlicher Temperatur liefert Amylenbromid mit Trimethylamin Trimethylaminbromhydrat. *Rh.*

G. Kleine. Ueber Einwirkung von Aethylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid auf Trimethylamin[1]). — Das bei der Einwirkung von 2 Mol. Trimethylamin auf 1 Mol. Isobutylenbromid entstehende *Isocrotyltrimethylammoniumbromid* liefert ein *Platinsalz* vom Schmelzp. 209° und ein *Goldsalz* vom Schmelzp. 190 bis 191°. Durch Brom wird

---

[1]) Inaug.-Diss. 1893, S. 1—72; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 320—321.

es in ein *Perbromid*, $(CH_3)_3NBr.CHBr.CBr(CH_3)_2 + Br_2$, verwandelt, das beim Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von 2 Br in *Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid* vom Schmelzp. 145° übergeht. Die *Platinchlorid*verbindung dieses Körpers schmilzt bei 212 bis 213°, die *Goldchlorid*verbindung bei 145°. Durch alkoholisches Kali, sowie durch Wasserstoff in statu nascendi wird der Körper stark zersetzt, während feuchtes Silberoxyd unter Abspaltung von Br + HBr eine *Monobromisocrotylammoniumbase* liefert. Das *Platindoppelsalz* dieser Base schmilzt bei 203 bis 204°, ihr *Golddoppelsalz* bei 126°. Merkwürdigerweise addiren diese Salze kein Brom. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid scheint neben Trimethylamin *Dioxyisobutyltrimethylammoniumbase* zu entstehen. — Das *Platindoppelsalz* des *Hexamethylpseudobutylendiaminbromürs* (s. o.) schmilzt bei 224°; bei der Darstellung des entsprechenden *Goldsalzes* scheint sich die Verbindung zu zersetzen, indem neben der Goldchloridverbindung des Trimethylamins auch diejenige einer *Pseudocrotyltrimethylammoniumbase* entsteht. — Das *Hexamethyläthylendiaminbromür* liefert ein *Platinsalz* vom Schmelzp. 275 bis 276°, ein *Goldsalz* vom Schmelzp. 223 bis 225°. *Neurinplatinchlorid* schmilzt bei 213 bis 214°, *Neuringoldchlorid* bei 238 bis 239°. — Das *β-Propenyltrimethylammoniumbromid* giebt ein *Platinsalz* vom Schmelzp. 248 bis 249°. *α-Monobrompropylen* siedet bei 58 bis 65°. Bei gewöhnlicher Temperatur wird aus Propylenbromid und 2 Mol. Trimethylamin neben Trimethylaminbromhydrat noch ein anderes *Salz* vom Schmelzp. 187 bis 192° gebildet, das nicht näher untersucht wurde. — *Hexamethylamylendiaminbromid* giebt eine *Platinchlorid*verbindung vom Schmelzp. 203°, *Valeryltrimethylammoniumbromid* eine solche vom Schmelzp. 206°, eine *Goldchlorid*verbindung vom Schmelzp. 193°. Das *Perbromid* des Valeryltrimethylammoniumbromids liefert beim Kochen mit Alkohol unreines *Dibromamyltrimethylammoniumbromid*. *Rh.*

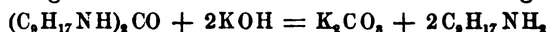
G. Errera. Ueber den Campholalkohol[1]). — G. Errera wies nach, dafs der durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Campholamin, $C_{10}H_{19}NH_2$, entstehende *Campholalkohol*[2]), $C_{10}H_{19}OH$, kein primärer Alkohol ist, weil derselbe bei der Oxydation keine Campholsäure liefert. Er bestimmte nach Menschutkin die Geschwindigkeit, mit welcher in einem Gemische gleicher Molekülе von Campholalkohol und Essigsäure Esterbildung stattfindet,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 497—500. — [2]) Daselbst, 22, II, 109; JB. f. 1892, S. 1625.

und fand hieraus und aus seiner dabei erfolgenden theilweisen Umwandlung in den ungesättigten Kohlenwasserstoff Campholen, $C_{10}H_{18}$, dafs der Campholalkohol ein tertiärer Alkohol ist und dafs bei seiner Bildung durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin Umlagerungen in der Kohlenstoffverkettung vor sich gehen. *Wt.*

G. Errera. Camphelamin und Camphelalkohol [1]). — G. Errera wies darauf hin, dafs das schon früher von ihm [2]) beschriebene *Camphelamin*, $C_9H_{17}NH_2$, auch durch Destillation von Dicamphelylharnstoff mit geschmolzenem Kali nach der Gleichung



$$(C_9H_{17}NH)_2CO + 2KOH = K_2CO_3 + 2C_9H_{17}NH_2$$

gewonnen wird. Es ist eine feste, farblose, in Wasser wenig lösliche Verbindung von wachsartiger Consistenz und flüchtig ammoniakalischem Geruch, siedet bei 175,5° und schmilzt bei 43°. Das *Camphelaminchlorhydrat*, $C_9H_{17}NH_2 . HCl$, krystallisirt nach Messungen von La Valle nach dem monoklinen System. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 2{,}4949:1:1{,}8758$, der Winkel $\beta = 63^\circ 55'$. Beobachtete Formen sind: (100), (001), $(\bar{1}01)$, (112), $(\bar{1}12)$, $(\bar{3}12)$, (110); gemessene Winkel: (100) : (001) = 63° 55'; (100) : $(10\bar{1})$ = 70° 50'; (001) : $(\bar{1}01)$ = 45° 18'; (100) : (110) = 65° 57'; (100) : (112) = 56° 43'; (100) : $(\bar{1}12)$ = 87° 00'; (001) : $(\bar{1}12)$ = 47° 23'; $(\bar{1}00)$: $(\bar{3}12)$ = 60° 50'; (001) : $(\bar{3}12)$ = 70° 21'; $(\bar{1}01)$: $(\bar{3}12)$ = 40° 14'; (001) : (110) = 79° 33'; $(\bar{1}01)$: $(\bar{1}10)$ = 82° 17'. Das *Chloroplatinat* ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol äufserst leicht löslich. Durch Behandeln von Camphelamin (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit Essigsäureanhydrid (1 Mol.) erhält man das *Acetylcamphelamin*, $C_9H_{17}NHCOCH_3$, als strahlig krystallinische, bei 82° schmelzende, in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, äufserst leicht lösliche Masse. Das auf analoge Weise gewonnene *Benzoylcamphelamin*, $C_9H_{17}NHCOC_6H_5$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, glänzenden, in Wasser unlöslichen, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln äufserst leicht löslichen, bei 96 bis 97° schmelzenden Täfelchen. Durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Camphelamin und Allylisosulfocyanat auf einander erhält man den *Allylcamphelylsulfoharnstoff*, $CS(-NHC_3H_5, -NHC_9H_{17})$, welcher aus Petroläther krystallisirt, feine seideglänzende, zu Warzen vereinigte, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Petroläther in der Wärme

---

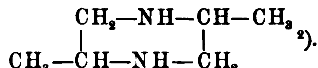
[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 500—519. — [2]) Daselbst, 22, I, 205; JB. f. 1892, S. 1637 ff.

leicht, in der Kälte weniger leicht lösliche, bei 79 bis 80° schmelzende Nädelchen bildet. Der auf analoge Weise dargestellte *Phenylcamphenylsulfoharnstoff*, $CS(-NHC_6H_5, -NHC_9H_{17})$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, glänzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslichen, bei 105 bis 106° schmelzenden Täfelchen. Durch Behandeln von Camphelamin mit Schwefelkohlenstoff wird *camphelyldithiocarbaminsaures Camphelylammonium*, $CS(-NHC_9H_{17}, -SNH_3C_9H_{17})$, in grofsen tafelförmigen, schwach gelb gefärbten, in Wasser unlöslichen, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen, bei 95 bis 96° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Bildung von *Camphelylisosulfocyanat*, $C_9H_{17}N{=}CS$, zersetzen, welches eine feste, farblose, bei 24° schmelzende, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nicht lösliche Verbindung darstellt. Dasselbe vereinigt sich mit Ammoniak in der Wärme zu dem *Monocamphelylsulfoharnstoff* und mit Camphelamin nach der Gleichung $C_9H_{17}NH_2 + CS = NC_9H_{17} = CS(NHC_9H_{17})_2$ zu dem *Dicamphelylsulfoharnstoff*, $CS(NHC_9H_{17})_2$, welcher aus seiner Lösung in Petroläther in warzenförmigen Aggregaten ausfällt, die aus farblosen, bei 108 bis 109° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, lehr leicht löslichen prismatischen Krystallen bestehen. Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine ätherische Lösung von Camphelamin fällt das äufserst unbeständige Nitrit der Base in farblosen Nadeln aus. Bei der Destillation des Camphelaminchlorhydrats mit Silbernitrit entsteht ein Gemisch von Camphelen, C_9H_{16}, und Camphelalkohol, welche beide sich durch fractionirte Destillation trennen lassen. Das *Camphelen*, C_9H_{16}, ist ein bewegliches, farbloses, in Wasser unlösliches, bei 132° siedendes Oel und wahrscheinlich identisch mit dem bei der Darstellung des Chlorids der Campholsäure als Nebenproduct entstehenden Oele. Der *Camphelalkohol*, $C_9H_{17}OH$, siedet bei 179 bis 180°, besitzt angenehmen Geruch, ist in Wasser wenig löslich und bildet prismatische, bei 25 bis 26° schmelzende Krystalle. Mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser krystallisirt er in harten Prismen vom Schmelzp. 36 bis 37°. Auf demselben Wege, wie oben für den Campholalkohol angegeben, wurde auch nachgewiesen, dafs der Camphelalkohol ebenfalls unzweifelhaft ein tertiärer Alkohol ist. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs das Camphelylisocyanat sich mit Phenylhydrazin zu dem in allen Lösungsmitteln äufsert leicht löslichen, bei 67 bis 69° schmelzenden *Phenylcamphelylsemicarbazid*, $CO(-NH$

$-NHC_6H_5$, $-NHC_9H_{17}$), verbindet und mit Diacetonamin in ätherischer Lösung *Diacetoncamphelylharnstoff*, $CO[-NHC_9H_{17}, -NHC(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3]$, liefert, welcher aus Petroläther in sternförmig gruppirten, farblosen, glänzenden, in Wasser aufserordentlich wenig löslichen, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser unter anderen Zersetzungsproducten Dicamphelylharnstoff, $CO(NHC_9H_{17})_2$, giebt. *Wt.*

A. Fock. Krystallform des „Aethylendiäthyläthylendiaminbromids", $C_2H_4<^{N(C_2H_5)_2Br}_{N(C_2H_5)_2Br}>C_2H_4$ [1]). — Die von A. W. v. Hofmann dargestellte Verbindung, nach ihrer Formel *Teträthyldiäthylendiammoniumbromid*, krystallisirt *rhombisch*. $a:b:c = 0{,}5293:1:0{,}6403$. Beobachtete Formen: $b = (010)\infty \breve{P}\infty$; $a = (100)\infty \bar{P}\infty$; $c = (001)0P$; $o = (111)P$; $q = (012)\frac{1}{2}\breve{P}\infty$. Wichtigste Winkel $o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) = 107^\circ 42'$; $o:o = (111):(\bar{1}11) = 91^\circ 4'$. Die farblosen, glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Brachypinakoid; deutliche Spaltbarkeit findet sich nach dem Makropinakoid. Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoid. *O. H.*

A. Fock. Krystallographische Untersuchung einiger Salze des 2,5-Dimethylpiperazins,

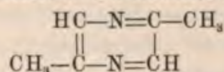


— Die Salze wurden von C. Stoehr dargestellt. Das *bromwasserstoffsaure Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2$, 2HBr, krystallisirt aus Wasser *monosymmetrisch*. $a:b:c = 1{,}6738:1:1{,}9113$; $\beta = 61^\circ 24'$. Beobachtete Formen: $a = (100)\infty P\infty$; $c = (001)0P$; $m = (110)\infty P$; $r = (\bar{1}01) + P\infty$. Die untersuchten Krystalle waren tafelförmig nach der Basis; Orthopinakoid und positives Orthodoma sind mitunter hemiëdrisch unregelmäfsig ausgebildet; die Verbindung gehört vielleicht der hemiëdrischen Abtheilung des Systems an. Es ist vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis c vorhanden; durch diese Fläche treten die optischen Axen nicht aus. Eine Platte nach der Symmetrieebene konnte nicht hergestellt werden. — *Dimethylpiperazinphosphat*, $C_6H_{14}N_2$, $2H_3PO_4$, krystallisirt aus Wasser *asymmetrisch*. $a:b:c = 0{,}6160:1:0{,}9529$. $A = 72^\circ 14'$; $B = 113^\circ 3'$; $C = 81^\circ 16'$; $\alpha = 74^\circ 19{,}5'$; $\beta = 111^\circ 30{,}5'$; $\gamma = 87^\circ 53'$. Beobachtete Formen: $b = (010)\infty \breve{P}\infty$; $c = (001)0P$; $m = (110)\infty P,'$; $n = (1\bar{1}0)\infty ,'P$; $q = (011),\breve{P}'\infty$; $r = (\bar{1}01),\bar{P},\infty$;

[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 233—234. — [2]) Daselbst 21, 240—243.

$l = (021)\,2\,,\check{P}'\infty$. Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe. Sie sind ohne Ausnahme Zwillinge und nur an einem Ende ausgebildet. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. — *Dimethylpiperazinbichromat*, $C_6H_{14}N_2$, $H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus Wasser *asymmetrisch*. Die Krystalle sind Combinationen der drei Pinakoide $a = \infty\bar{P}\infty$; $b = \infty\check{P}\infty$; $c = 0P$. Gemessen: $a:b = 88^0\,24'$; $a:c = 79^0\,30'$; $b:c = 88^0\,46'$. Die Krystalle sind theils tafelförmig nach a, theils prismatisch nach der Verticalaxe. Spaltbarkeit vollkommen nach a, minder vollkommen nach c. Durch a tritt eine Axe scheinbar 23^0 gegen die zugehörige Normale geneigt aus. — *Weinsaures Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2$, $C_4H_6O_6 + 3H_2O$, aus Wasser krystallisirt, in trockenem Zustande bei 242 bis 243^0 schmelzend. Krystallsystem *monosymmetrisch*. $a:b:c = 0{,}84565:1:0{,}97546$; $\beta = 73^0\,43'$. Beobachtete Formen: $a = (100)\infty P\infty$; $c = (001)\,0P$; $m = (110)\infty P$; $b = (010)\infty P\infty$; $q = (011)P\infty$, $r = (\bar{1}01) + P\infty$. Die farblosen, glänzenden Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Orthopinakoid. Das Klinodoma q wurde niemals mit voller Flächenzahl beobachtet; meistens treten nur die beiden am linken Ende der Symmetrieaxe gelegenen Flächen auf, so dafs die Verbindung wahrscheinlich hemimorph ist. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie fast normal zum Orthopinakoid. $2E = \text{ca. } 80^0$ in Luft. Dispersion der Axen $\varrho < v$. Horizontale Dispersion kaum merklich. *O. H.*

A. Fock. Krystallform des Dimethylpyrazin-Platinchlorids (Dimethyldiazin-Platinchlorids) [1]). — Das von C. Stoehr dargestellte und aus Wasser krystallisirte Platinchloriddoppelsalz der Base



hat die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$, $2HCl$, $PtCl_4 + 3H_2O$. Es krystallisirt *monosymmetrisch*. $a:b:c = 1{,}5474:1:0{,}7632$; $\beta = 71^0\,26'$. Beobachtete Formen: $a = (100)\infty P\infty$; $b = (010)\infty P\infty$; $m = (110)\infty P$; $q = (011)P\infty$. Die Krystalle sind meist tafelförmig nach b; als Randflächen treten a und das Klinodoma q auf. Spaltbarkeit merklich nach dem Orthopinakoid. Gemessene Winkel siehe im Original. *O. H.*

W. Majert und A. Schmidt. „Piperazine" [2]). — Um in der Literatur befindliche Verwechselungen des Piperazins der Ver-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **21**, 240. — [2]) Chem. News **67**, 108.

fasser mit den Präparaten von v. Hoffmann und Ladenburg künftig zu vermeiden und um Irrthümer richtig zu stellen, folgt eine Beschreibung der Eigenschaften des vom Verfasser erhaltenen Productes. Das durch Behandlung von Dinitrosodiphenylpiperazin mit Alkali dargestellte Piperazin schmilzt in der Capillare bei 104 bis 107°, beim Erhitzen gröſserer Mengen liegt der Schmelzpunkt in Folge seiner Hygroskopicität oft bei 112°. Siedep. 140 bis 145°; der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Durch Absorption der Kohlensäure der Luft entsteht das bei 162 bis 165° schmelzende Carbonat. Mit Wismuthjodid bildet dies Piperazin ein granatapfelrothes unlösliches Doppelsalz. Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 191°. Das durch v. Hoffmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid dargestellte Diäthylendiamin ist ein Gemisch mehrerer Substanzen, aus denen v. Hoffmann erst später reines Piperazin darstellte. Der von Ladenburg aus dem Zersetzungsproducte des salzsauren Aethylendiamins durch Erhitzen isolirte Körper ist ein unreines Piperazincarbonat. Piperazin bildet sechs Hydrate mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Mol. Krystallwasser. Die Schmelzpunkte dieser Hydrate liegen bei 75, 56, 39 bis 40, 42 bis 43, 45 und 48°. *Bru.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin[1]). D. R.-P. Nr. 65347 vom 18. Jan. 1891. — In dem bereits früher patentirten Verfahren[2]) kann man an Stelle der Dinitroso-, der Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexanitroderivate des Diphenyl- und Ditolylpiperazins auch die Di-, Tri- und Tetrasulfosäure der bezeichneten Piperazine zur Herstellung des *Piperazins* benutzen. Diese Sulfosäuren werden am besten durch langes Erhitzen mit starker rauchender Schwefelsäure hergestellt und für den vorliegenden Zweck nicht getrennt. *Sd.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin[3]). D. R.-P. Nr. 66461 vom 17. Juli 1892. — Aethylenoxamid, $C_2H_4(NH)_2 . C_2O_2$, wird durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge oder metallischem Natrium in *Piperazin* übergeführt: $C_4H_6O_2N_2 + H_8 = C_4H_{10}N_2 + 2H_2O$. *Sd.*

Chemische Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) in Berlin. Herstellung von Piperazin[4]). D. R.-P. Nr. 67811. —

[1]) Ber. 26, Ref. 116. — [2]) Ber. 25, Ref. 301; D. R.-P. Nr. 60547 vom 14. Sept. 1890. — [3]) Ber. 26, Ref. 262. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 205.

Durch Erhitzen von Glycolnatrium mit den Säurederivaten des Aethylendiamins entsteht *Piperazin*, $C_2H_4(ONa)_2 + C_2H_4(NHCOR')_2 = (C_2H_4NH)_2 + 2RCO_2Na$. Die Säurederivate des Aethylendiamins (Diacetyl-, Oxalyl-, Dibenzoyläthylendiamin, Aethylenurethan und Aethylenharnstoff) erhält man nach den bekannten Methoden. Das Erhitzen geschieht bei Luftabschlufs auf 250 bis 360°. *Sd.*

Chemische Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Piperazin [1]). D. R.-P. Nr. 70056 vom 6. October 1891. — Erhitzt man *Dibenzol-*, *Di-o-toluol-*, *Di-p-toluol-*, *Dixylol-*, *Di-α-naphtalin-* oder *Di-β-naphtalindisulfonpiperazid* (aromatische Piperazindisulfonderivate) mit Wasser oder Mineralsäuren (event. in Autoclaven), so bildet sich *Piperazin* neben dem betreffenden Kohlenwasserstoff; benutzt man starke Schwefelsäure zur Spaltung, so bilden sich neben Piperazin die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe. *Sd.*

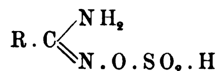
E. H. Gane. Notiz über Piperazin und Phenocoll [2]). — In dieser sehr unklar gehaltenen Notiz wird Mittheilung über die Löslichkeit der beiden Substanzen in Wasser gemacht. Ob man gewöhnliches oder destillirtes Wasser anwendet, ist gleichgültig. Krystalle entstehen aus allen, aufser aus sehr verdünnten Lösungen beim Stehen. Diese Krystalle sind löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem. Zwischen den beiden Verbindungen tritt Doppelzersetzung ein, Phenocoll wird gefällt, während Piperazin und Salzsäure in Lösung gehen. Verfasser verschweigt hierbei ganz, dafs er, wie aus dem letzten Umstande wohl anzunehmen ist, mit salzsaurem Phenocoll gearbeitet hat. Aus den Lösungen des Hydrochlorids wird das Phenocoll durch Ammoniak, kaustische Alkalien, Alkalicarbonat und auch durch Chlornatrium gefällt. Mit Alkalien gekocht, zerfällt das Phenocoll in Glycocoll und Phenetidin. Um die Reinheit des Phenocolls zu prüfen, verfährt man wie folgt. In Wasser gelöst, darf es auf Lackmus nicht alkalisch reagiren, mit Eisenchlorid keine Färbung geben und beim Kochen mit Soda nicht nach Ammoniak riechen. Gefällt wird es durch verdünnte Sodalösung als weifse, krystallinische Masse. *Tr.*

P. Eitner u. H. Wetz. Ueber einige stickstoffhaltige Derivate der höheren Fettsäuren [3]). — Ausgangsmaterial bei diesen Untersuchungen waren die Fettsäuren mit gerader Kohlenstoff-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 915. — [2]) Pharm. J. u. Transact. 52, 813. — [3]) Ber. 26, 2840—2847.

zahl von C_{12} bis C_{18} und die Sebacinsäure. Aus diesen wurden zuerst die Amide, dann die Nitrile dargestellt, welche nach bekannten Methoden in salzsauren Imidoisobutyläther, Amidine und Amidoxime übergeführt wurden. Die Amide erwiesen sich unter vermindertem Druck (12 mm) unzersetzt destillirbar, nur bei dem Stearinamid trat eine erheblichere Spaltung ein. Die *Chlorhydrate der Imidoisobutyläther* sind mikrokrystallinische Pulver, die aus warmem Aether umkrystallisirt werden können, aufser dem aus Sebacinsäure, welches in Aether fast unlöslich ist. Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak wurden die *Amidinchlorhydrate* erhalten. Sie krystallisiren gut, sind nicht löslich in Aether und nicht hygroskopisch. Aus dem Chlorhydrat wurde das freie *Palmitamidin* dargestellt. Es bildet eine krystallinische Masse, die Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und bei 85° schmilzt. Aus den Nitrilen wurden weiter mit Hydroxylamin die *Amidoxime* dargestellt. Sie bilden glänzende Blättchen oder Prismen, die in Benzol leicht, in Aether schwer, in Wasser unlöslich sind. *Lauramidoxim* schmilzt bei 92 bis 92,5°, *Myristamidoxim* bei 97°, *Palmitamidoxim* bei 102°, *Stearinamidoxim* bei 106;5°. Sebacinamidoxim liefs sich nicht darstellen. Wird Schwefeldioxyd in die benzolische Lösung der Amidoxime geleitet, so bilden sich Additionsproducte, die sich in Form weifser Krystallpulver isoliren lassen, aber sehr leicht wieder in ihre Componenten zerfallen. Sie sind saurer Natur und Verfasser nehmen für sie folgende Formel an:



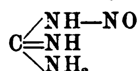
und bezeichnen sie als *amidoximschweflige Säuren*. Schliefslich wurde die Einwirkung von trockenem Bromwasserstoffgas auf die Nitrile untersucht und gefunden, dafs krystallinische Additionsproducte entstehen, die 1 Mol. Bromwasserstoff auf 2 Mol. Nitril enthalten und demnach *Dinitrilbromhydrate* sind. *Ht.*

Johannes Thiele. Ueber Nitrosoguanidin[1]). — Das bei der Darstellung von Amidoguanidin[2]) auftretende Zwischenproduct ist Nitrosoguanidin. Zur Darstellung wurden 30 g Nitrosoguanidin mit $^1/_2$ Liter Wasser fein zerrieben und mit 100 g Zinkstaub zusammengerührt. Dann setzt man auf einmal ein abgekühltes Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure mit circa 50 ccm Wasser zu. Anfangs tritt geringe Gasentwickelung ein, allmählich erwärmt

---

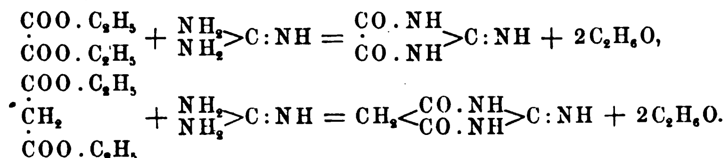
[1]) Ann. Chem. 273, 133—144. — [2]) Daselbst 270, 23.

sich das Gemisch. Man läſst die Temperatur nicht über 40 bis 50° steigen. Nach fünf bis zehn Minuten ist das Nitroguanidin verschwunden. Der entstandene grüngelbe, flockige Niederschlag wird von der gelben Flüssigkeit auf einer groſsen Filterplatte abfiltrirt. Den Niederschlag zieht man dann mit etwa 1 bis $1^1/_2$ Liter heiſsen, nicht kochenden Wassers aus, bis das Filtrat nicht mehr stark gelb ist. Aus dem Filtrat und den Waschwässern scheidet sich das Nitrosoguanidin in gelben, krystallinischen Flocken analysenrein aus. Ist das Präparat aber doch mit Zink oder Nitroguanidin verunreinigt, so löst man es in verdünnter Salzsäure bei 0° und filtrirt in überschüssige, mit Chlorammonium versetzte Sodalösung, die ebenfalls auf 0° abgekühlt ist. Darin scheidet sich das Nitrosoguanidin rein ab. Das Nitrosoguanidin verpufft beim Erhitzen, giebt die Liebermann'sche Reaction, löst sich in Alkalilauge, wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt, es löst sich aber auch in verdünnter Mineralsäure, wobei sich salpetrige Säure entwickelt. Mit Eisenoxydulsalzen giebt es in alkalischer Lösung Purpurfärbung, der Körper von Jousselin[1]) ist halb zersetztes Nitrosoguanidin. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Nitrosoguanidin in Cyanamid und Stickstoff. Es wird das Chlorhydrat, das Silber-, das Kupfer- und das Nickelsalz beschrieben. Die Reduction giebt Amidoguanidin, die Oxydation Nitroguanidin. Mit Hydrazin entsteht Amidoguanidin und Stickstoff, mit 1 Mol. Hydrazin auf 2 Mol. Nitrosoguanidin entsteht Hydrazodicarbonamidinnitrat. Das Nitrosoguanidin hat die Formel:



v. Lb.

Wilhelm Traube. Ueber Guanidinderivate zweibasischer Säuren[2]). — Oxalsäure- und Malonsäureäther bilden mit dem Guanidin, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abspaltung von Alkohol die als Parabansäure und Barbitursäure bekannten nahestehenden Verbindungen. Diese Säuren, welche auch schwach basische Eigenschaften besitzen, entstehen nach den folgenden Gleichungen:



[1]) Compt. rend. 88, 814. — [2]) Ber. 26, 2551—2558.

Die erhaltenen Verbindungen sind durch Alkalien leicht spaltbar, durch die Säuren aber nicht. Aus dem Malonylguanidin erhält man verschiedene Substitutionsproducte nach denselben Methoden, wie aus Barbitursäure. *Oxalylguanidin*, $C_3N_3O_2H_3 + H_2O$, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser, in Alkalien und Säuren, beim Erhitzen zersetzlich. *Malonylguanidin*, $C_4H_5N_3O_2 + H_2O$, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in heifsem Wasser, Alkalien und Säuren löslich. Das Baryumsalz, $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba + 8H_2O$, und das Calciumsalz reagiren in den Lösungen alkalisch. *Dibrommalonylguanidin*, $C_4H_3Br_2N_3O_2$, *Nitromalonylguanidin*, $HN:C(NH.CO)_2.CHNO_2$, giebt ein Ammoniaksalz, $C_4H_4N_4O_4.NH_3 + H_2O$, Natriumsalz, Kalksalz. *Isonitrosomalonylguanidin*, $HN:C(NH.CO)_2C:NOH$, wird aus seinen Salzen durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden. Das Ammoniaksalz, $C_4H_4N_4O_3.NH_3 + H_2O$, wird auf folgende Weise erhalten: Eine mit der äquivalenten Menge Kalium- oder Natriumnitrit versetzte Lösung des Malonylguanidins in Ammoniak wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, es scheidet sich ein grünlichgrauer Niederschlag ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusetzen eines Ueberschusses von Ammoniak wird zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich veilchenblaue Nadeln des Ammoniaksalzes aus. Das Kalisalz stellt dunkel rosenrothe Blättchen dar. Das Natronsalz ist dunkelviolett, das Kalksalz hellroth. *Amidomalonylguanidin*, $HN:C(NH.CO)_2CHNH_2$, wird aus dem Isonitrosomalonylguanidin durch Reduction mit Schwefel erhalten. Das salzsaure Salz, $C_4H_6N_4O_2.HCl + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Mit Alkalien bildet das Amidomalonylguanidin gelbliche Salze. *Imidopseudoharnsäure*, $HN:C(NH.CO)_2CHNHCO.NH_2$, wird durch das längere Kochen des Amidomalonylguanidins in concentrirter Kaliumcyanatlösung und Versetzen mit Salzsäure als ein krystallinischer Niederschlag erhalten. Das Ammoniak- und Silbersalz der Säure sind dargestellt worden. *Wr.*

H. Ley. Jodwismuthverbindungen des Hexamethylenamins [1]. — *Jodwasserstoffsaures Hexamethylenamin*, $C_6H_{12}N_4$, HJ, wird leicht in feinen, farblosen Nädelchen erhalten, wenn man ein Gemisch der concentrirten wässerigen Lösungen von Hexamethylenamin und Jodwasserstoffsäure mit wasserfreiem Weingeist fällt. Durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol bekommt man es in gröfseren Krystallen, die bei 170 bis 171° schmelzen, sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung reagirt

[1] Ann. Chem. 278, 57—60.

sauer. Mittelst Jodwismuthkalium wurden daraus folgende *Jodwismuthverbindungen*[1]) dargestellt: a) $3(C_6H_{12}N_4, HJ), BiJ_3$ fällt als amorpher, orangefarbener Niederschlag, der durch Waschen mit kaltem Alkohol nicht verändert wird. Bleibt der Niederschlag unter der noch überschüssiges Kaliumwismuthjodid enthaltenden Lösung längere Zeit stehen, so geht er in die etwas dunkler gefärbte, ebenfalls unkrystallinische Verbindung b) $2(C_6H_{12}N_4, HJ), BiJ_3$ über. Erhitzt man die frisch gefällte Verbindung a) mit Weingeist und Jodwasserstoffsäure zum Kochen, so geht ein Theil in Lösung und krystallisirt nach dem Abfiltriren beim Erkalten mit unveränderter Zusammensetzung wieder aus. Dann bildet die Verbindung a) glänzende, sechsseitige Blätter von zinnoberrother Farbe. Der gröfsere, beim Kochen ungelöst gebliebene Theil wird gleichfalls krystallinisch; er hat die Zusammensetzung b) und besteht aus zinnoberrothen, säulenförmigen Mikrokrystallen. Wenn der frisch gefällte Niederschlag a) mit überschüssiger Lösung von Jodwismuthkalium erwärmt wird, so verwandelt er sich in die wismuthreichste Verbindung c) $C_6H_{12}N_4, HJ, BiJ_3$. Diese besteht aus mikroskopischen sechsseitigen Blättchen von purpurner Farbe. *O. H.*

A. Trillat und Fayollat. Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Methylamin und über die Constitution des Hexamethylentetramins[2]). — Wenn man die wässerige Lösung der Ammoniakverbindung des Formaldehyds mit Zink und Salzsäure reducirt, so entsteht Methylamin. Zur Darstellung desselben versetzt man 100 g 33 proc. Methylaldehydlösung in der Kälte so lange mit Ammoniakwasser, bis keine Erwärmung mehr eintritt. Dann fügt man auf einmal 200 g Zinkpulver zu und läfst in die Mischung langsam 750 g gewöhnliche Salzsäure einfliefsen. Dies geschieht unter Kühlung in einem Zeitraum von acht bis zehn Stunden. Hierauf fügt man Natron in grofsem Ueberschufs zu und destillirt im Dampfstrom. Das Ammoniak geht zuerst über, dann das Methylamin. Man leitet die Gase in verdünnte Salzsäure, dampft das Gemenge der beiden Chloride zur Trockene ein und trennt es mit heifsem absolutem Alkohol. Die Verfasser nehmen an, dafs Methylaldehyd und Ammoniak zunächst Trimethylendiamin (Dimethylendiaminomethan) geben, $3CH_2O + 2NH_3 = CH_2{=}(NCH_2)_2 + 3H_2O$. Dieses werde durch Wasserstoff zu Dimethylaminomethan reducirt: $CH_2(NCH_2)_2 + 4H = CH_2(NHCH_3)_2$, und letzteres durch Wasser in Methylaldehyd

---

[1]) Vgl. Kraut, JB. f. 1881, S. 401. — [2]) Compt. rend. **117**, 628—630.

und Methylamin gespalten: $CH_2(NHCH_3)_2 + H_2O = CH_2O + 2NH_2CH_3$. Bei der Dampfdestillation geht das Ammoniak sehr leicht über, das Methylamin destillirt viel langsamer und erfordert einen grofsen Ueberschufs von Alkali. Die Verbindung des Methylaldehyds mit Ammoniak wird gewöhnlich als Hexamethylentetramin [1]), $N_4(CH_2)_6$, aufgefafst. Verfasser vertheidigen die oben gebrauchte halbe Formel *Trimethylendiamin*, $N_2(CH_2)_3$. Die Bildung dieser Verbindung denken sie sich so, dafs zuerst 1 Mol. Aldehyd sich mit 1 Mol. Ammoniak in Methylenamin umsetzt, $CH_2O + NH_3 = CH_2NH + H_2O$, dann 2 Mol. der letzteren Verbindung mit einem dritten Molekül Methylaldehyd Dimethylendiaminomethan geben, $CH_2O + 2HNCH_2 = CH_2(NCH_2)_2 + H_2O$.
O. H.

Aminosäuren. Aminoaldehyde. Aminoketone.

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber das Vorkommen von Betaïn und Cholin in Malzkeimen und im Keim des Weizenkorns [2]). — Aus den Malzkeimen und Weizenkeimen wurden *Betaïn* und *Cholin* gewonnen. *Ld.*

E. Jahns. Vorkommen von Betaïn und Cholin im Wurmsamen [3]). — Heckel und Schlagdenhauffen [4]) hatten in der *Artemisia gallica* Santonin, einen demselben isomeren, harzartigen Körper und ein Alkaloid gefunden, das nicht näher untersucht ist. Im Samen der verwandten *Artemisia Cina* wurde nun *Betaïn* und *Cholin* nebst einem harzartigen Bitterstoff nachgewiesen, welcher letztere auch wurmwidrige Wirkung hat. *Ld.*

C. Scheibler. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Betaïn [5]). — Wie Verfasser früher gefunden [6]), entwickelt Betaïn durch Erhitzen mit Kalihydrat Trimethylamin. Die im Rückstande sich befindende Base, die er für eine neue hielt, ist aber, wie er jetzt gefunden, unverändertes Betaïn. Er konnte dieselbe diesmal rein erhalten, indem er Natron statt Kalihydrat anwandte, wodurch aus der angesäuerten Lösung auf Zusatz von Phosphorwolframsäure nur die Base ausfällt. *Ldt.*

F. Chancel. Ueber die Dipropylamidoessigsäure (Dipropylaminoäthansäure) [7]). — Eine Mischung von 3 Mol. Dipropylamin

[1]) JB. f. 1860, S. 428; f. 1884, S. 1024; f. 1888, S. 121; f. 1890, S. 1276. — [2]) Ber. 26, 2151—2155. — [3]) Daselbst. S. 1493—1496. — [4]) Compt. rend. 100, 804. — [5]) Ber. 26, 1330—1331. — [6]) Daselbst 2, 294. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 9, 234—236.

mit dem gleichen Volumen Alkohol und 1 Mol. Bromessigsäure wird in geschlossenem Gefäſse 10 Stunden lang auf 100 bis 110° erwärmt. Durch Destillation mit Baryt entfernt man das Dipropylamin, mit Schwefelsäure und Silberoxyd den Baryt und die Bromwasserstoffsäure. Beim Eindampfen krystallisirt die *Dipropylamidoessigsäure*, $(C_3H_7)_2NCH_2.CO_2H$. Sie schmeckt schwach bitter, schmilzt und destillirt in der Wärme unter Zersetzung, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Chlorhydrat und Chloroplatinat der Säure sind aus Wasser und Alkohol schwer krystallisirbar; das *Chloraurat*, $C_8H_{18}NO_2, AuCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln, verliert sein Wasser bei 100° und schmilzt bei 127°. Das *Kupfersalz*, $Cu(C_8H_{16}NO_2)_2 + H_2O$, bildet rechteckige Tafeln. *O. H.*

F. Chancel. Ueber das Tripropylbetaïn der Essigsäure (Aethanoyltripropylbetaïn) [1]. — Man erwärmt gleiche Moleküle Tripropylamin und Chloressigsäureäthylester in einem Kolben auf dem Wasserbade etwa 30 Stunden lang, trennt die untere syrupförmige Schicht mittelst eines Scheidetrichters, löst sie in Alkohol und fällt mit wässeriger Platinchloridlösung. Das nach einem Tage abgeschiedene Platindoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Chlorid durch Behandlung mit Silberoxyd in das *Tripropylbetaïn*, $\begin{matrix} CH_2.N(C_3H_7)_3 \\ | \quad\quad | \\ CO—O \end{matrix}$, übergeführt. Dieses ist eine sehr zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche, krystallinische Masse. Das *Chlorid*, $(C_3H_7)_3NCl.CH_2.CO_2H$, bildet schiefe Prismen, das *Chloraurat*, $C_{11}H_{24}NO_2Cl, AuCl_3$, schwer lösliche Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{17}H_{26}N_4O_9$, scheidet sich beim Erkalten seiner heifs gesättigten wässerigen Lösung in feinen Nadeln aus. Das *Chloroplatinat* des *Aethylesters*, $2\,C_{13}H_{28}NO_2Cl, PtCl_4$, bildet orangefarbene Blättchen, die sich wenig in Wasser, mehr in Alkohol lösen. Das *Chloraurat* des *Aethylesters*, $C_{13}H_{28}NO_2Cl, AuCl_3$, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol viel reichlicher löslich. *O. H.*

Alfred Werner. Ueber Hydroxylaminessigsäure und Derivate derselben [2]. — Das Ausgangsmaterial für die nachfolgend beschriebenen Verbindungen bildet die von Koch dargestellte Benzenylamidoessigsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH_2 \\ \because \\ N.O.CH_2.COOH \end{matrix}$. Diese Säure wird am besten nach folgender Vorschrift dargestellt. 1 Mol.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 236—238. — [2]) Ber. 26, 1567—1571.

Chloressigester und 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Kalihydrat in wenig Wasser gelöst, werden in Alkohol klar gelöst und das Gemisch auf dem Wasserbade vier Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols erstarrt die zurückbleibende wässerige Lösung zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes der Benzenylamidoximessigsäure. Aus dieser Verbindung wird, wie früher [1]) angegeben, die Benzenylchloroximessigsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.C.Cl \\ \ddot{N}.O.CH_2.COOH \end{matrix}$, erhalten. Diese Säure war in zwei Modificationen, die wahrscheinlich geometrische Isomere darstellen, beobachtet worden. Um die Raumformeln derselben zu bestimmen, wurde versucht, durch Ersatz des Chlors durch Aethoxyl die entsprechenden Modificationen der Aethylbenzhydroximessigsäure zu erhalten. Die entstehenden Verbindungen sollten mit den geometrischen Isomeren verglichen werden, welche durch Einführung der Gruppe $CH_2.COOH$ in die Aethylbenzhydroximsäuren entstehen. — *Aethylbenzhydroximessigsäure*, $\begin{matrix} C_6H_5.C.OC_2H_5 \\ \ddot{N}.O.CH_2.COOH \end{matrix}$, entsteht sowohl aus der α- als auch aus der β-Modification der Benzenylchloroximessigsäure, wenn zu 1 Mol. der in absolutem Alkohol gelösten Säure eine Lösung von 2 Mol. Natrium in Alkohol hinzugegeben und drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Aus dem nach dem Verdampfen des Alkohols bleibenden, syrupösen Rückstande wird die Aethylbenzhydroximessigsäure nach Zusatz von Salzsäure mit Aether extrahirt. Die Säuren aus beiden Modificationen stellen dickflüssige Oele dar, auch ihre Salze sind ölig und harzig. Ebenso konnten die Säuren, welche durch Einwirkung von Chloressigester auf Aethylbenzhydroximsäure entstehen, nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, wodurch eine Unterscheidung der eventuell isomeren Säuren bis jetzt verhindert worden ist. Durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure werden die Aethylbenzhydroximessigsäuren zersetzt in Benzoësäureester und *Hydroxylaminessigsäure*, $NH_2.O.CH_2.COOH$, deren salzsaures Salz aus heifsem Alkohol in weifsen, derben Nadeln krystallisirt, welche bei 147 bis 148° unter Gasentwickelung schmelzen. Die freie Hydroxylaminessigsäure scheint flüssig zu sein. Ihre nähere Untersuchung ist in Angriff genommen. — Bei keiner der im Folgenden beschriebenen Verbindungen, welche der Benzenylchlor-

[1]) Ber. 25, 27.

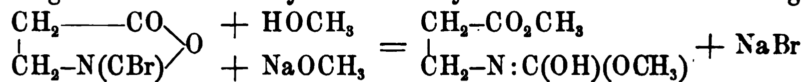
essigsäure analog constituirt sind, konnten isomere Modificationen nachgewiesen werden. — *Benzenylbromoximessigsäure*, $\begin{array}{l}C_6H_5.C.Br\\ \ddot{N}.O.CH_2.COOH\end{array}$, wird in derselben Weise dargestellt, wie die entsprechende Chlorverbindung. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol und heifsem Wasser und schmilzt bei 135 bis 136°. — *Benzenylfluoroximessigsäure*, $\begin{array}{l}C_6H_5.C.Fl\\ \ddot{N}.O.CH_2.COOH\end{array}$, scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab, wenn das Kaliumsalz der Benzenylamidoximessigsäure in gesättigter wässeriger Lösung in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure versetzt und dazu Natriumnitrit in kleinen Portionen unter Umrühren hinzugegeben wird. Leicht löslich in Aether, Schmelzpunkt 135°. — *Benzenylnitritooximessigsäure*, $\begin{array}{l}C_6H_5.N.ONO\\ \ddot{N}.O.CH_2.COOH\end{array}$. Man verfährt wie bei früheren [1]) Darstellungen, nur verwendet man Schwefelsäure. Weifse, glänzende Blättchen, löslich in Alkohol und Aether, wird durch Wasser zersetzt unter Abspaltung von Benzoësäure, Schmelzpunkt 95 bis 96°. — *Benzoylhydroxylaminessigsäure*, $C_6H_5.CO.NH.O.CH_2.COOH$ oder $\begin{array}{l}C_6H_5\\ OH\end{array}>C:N.O.CH_2.COOH$, wird aus der vorher erwähnten Säure durch Lösen in mäfsig concentrirter Kalilauge und kurzes Erwärmen erhalten. Man fällt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Aether um. Schmelzpunkt 135 bis 138°. *Hr.*

Felix Lengfeld und Julius Stieglitz. Abkömmlinge von Stickstoffhalogenverbindungen, erste und zweite Mittheilung [2]). — Durch Reaction von Alkylaten auf Halogenimide einerseits, von unterhalogenigen Säuren auf Metallimide andererseits sollten substituirte Hydroxylamine dargestellt werden. Wegen unvorhergesehener Umlagerung wurde diese Absicht bis jetzt nicht erreicht. *Succinimidbromid*, $C_2H_4(CO)_2NBr$, wurde aus Succinimid, Natronlauge und Brom in sehr guter Ausbeute erhalten. Aus heifsem Benzol, worin es sich wenig löst, krystallisirt es in kurzen tetragonalen Säulen; langsam erhitzt, schmilzt es unter geringer Zersetzung bei 172,5°, rasch erhitzt bei 177,5 bis 178,5°. In trockenem Zustande ist es unbegrenzt haltbar; durch Wasser wird es langsam, durch Säuren sofort unter Rückbildung von

---

[1]) Tiemann, Ber. 24, 3453. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 215—222 u. 504—518.

Succinimid zersetzt. Mit Ammoniak erzeugt es Stickstoff, mit Natriumphenylat Tribromphenol. I. Wenn das Succinbromimid mit Natriummethylat in *verdünnter* methylalkoholischer Lösung am Rückflufskühler gekocht wird, so entsteht hauptsächlich der *Methylester der Carbomethoxy-β-amidopropionsäure*, $C_6H_{11}NO_4$, wahrscheinlich auf folgende Weise: In dem Succinbromimid, wofür die unsymmetrische Formel angenommen wird, tritt ein Platzwechsel zwischen dem Stickstoff- und dem damit verbundenen Kohlenstoffatom ein[1]); $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-C(NBr) \end{matrix} \!\!> O$ giebt $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-N:(C.Br) \end{matrix} \!\!> O$, und dieses reagirt mit Natriumäthylat und Methylalkohol nach der Gleichung



$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-N(CBr) \end{matrix} \!\!> O \begin{matrix} + HOCH_3 \\ + NaOCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CO_2CH_3 \\ | \\ CH_2-N:C(OH)(OCH_3) \end{matrix} + NaBr$$

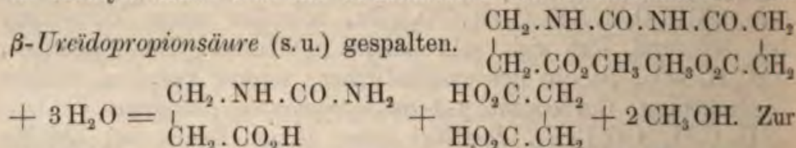
$= CH_3O_2C.NH.CH_2.CH_2.CO_2CH_3 + NaBr$. Der Methylester destillirt unter 20 mm Druck bei 145,5 bis 146,5° und erstarrt dann in der Kälte zu einer krystallinischen Masse von dem Schmelzpunkt 33,5°. Er löst sich leicht in Wasser, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. In wässeriger Lösung bewirkt er eine der angenommenen Formel entsprechende Gefrierpunktserniedrigung. Beim Schütteln mit Kalkmilch entsteht das Calciumsalz der Carbomethoxy-β-amidopropionsäure. Die *freie Säure* krystallisirt aus Aether in fächerig gruppirten Nadeln; sie schmilzt bei 77 bis 77,5° und löst sich leicht in Wasser und organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen. Wenn der Carbomethoxy-β-amidopropionsäure-Methylester im geschlossenen Rohre mit Salzsäure auf 120 bis 130° erhitzt wird, so spaltet er Methylalkohol und Kohlendioxyd ab und geht in das *Hydrochlorid der β-Amidopropionsäure*, $ClNH_3.C_3H_5O_2$, über. Dieses bildet weifse, unregelmäfsige Krystallblättchen, welche bei 122,5° schmelzen, sich in Wasser und in heifsem Alkohol, jedoch nicht in Aether und Chloroform lösen. Durch Behandlung mit Bleioxyd wurde die *β-Amidopropionsäure*[2]) daraus dargestellt; bei raschem Erhitzen schmilzt diese Säure unter Gasentwickelung bei 206 bis 207°, ebenso wie ein nach Hoogewerf und van Dorp dargestelltes Präparat[3]). Das *Sulfat der β-Amidopropionsäure*, $(H_2NC_3H_5O_2)_2H_2SO_4$, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei

---

[1]) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1882, S. 469; Hoogewerf u. van Dorp, JB. f. 1890, S. 1763; f. 1891, S. 1941; Chem. Centr. 62, II, 164. — [2]) Heintz, Ann. Chem. 156, 36; Mulder, JB. f. 1876, S. 775. — [3]) Vgl. Kwisda, JB. f. 1891, S. 1597; Monatsh. Chem. 12, 422.

150°, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und krystallisirt in mikroskopischen, kurzen, dicken Prismen. Das *Hydrochlorid des β-Amidopropionsäuremethylesters*, $ClNH_3 . C_3H_4O_2 . CH_3$, wurde durch Behandlung der β-Amidopropionsäure mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure bereitet; es bildet weiſse, glänzende Schuppen, welche bei 94 bis 95° schmelzen, hygroskopisch sind, sich in Chloroform und Methylalkohol, jedoch nicht in Aether und Ligroin auflösen. Das *Hydrochlorid des β-Amidopropionsäureäthylesters*, $ClNH_3 . C_3H_4O_2 . C_2H_5$, krystallisirt in weiſsen Platten, schmilzt bei 65,5° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Durch Reaction von Chlorameisensäuremethylester auf β-Amidopropionsäuremethylester wurde der Carbomethoxy-β-amidopropionsäuremethylester in übersichtlicher Synthese dargestellt und nach allen seinen Eigenschaften mit der aus Succinbromimid erhaltenen, bei 33,5° schmelzenden Verbindung identisch befunden. Insbesondere geht der Ester ebenfalls mit Kalkmilch in das Calciumsalz der oben erwähnten, bei 77,5° schmelzenden Carbomethoxy-β-amidopropionsäure über. Letztere wurde auſserdem noch durch Reaction von Chlorameisensäure-Methylester auf β-amidoproprionsaures Kalium dargestellt; auch wurden einige Salze, sowie Ester und Amid derselben untersucht. Das *Baryumsalz*, $(CH_3O_2C . NH . C_2H_4 . CO_2)_2Ba$, schmilzt unter Zersetzung bei 90° und löst sich sehr leicht in Wasser. Das *Silbersalz*, $AgC_5H_8NO_4$, ist ein lichtempfindlicher, schwer löslicher, weiſser Niederschlag. *Carbomethoxy-β-amidopropionsäureäthylester*, $CH_3O_2C . NH . C_2H_4 . CO_2C_2H_5$, destillirt unter 14 mm Druck bei 135 bis 137° als farbloses Oel, das in einer Kältemischung fest wird und bei 15,5° schmilzt. Er löst sich in Alkohol und Chloroform, nicht in Ligroin. Das *Amid*, $CH_3O_2C . NH . C_2H_4 . CONH_2$, aus dem Methylester mit Ammoniakwasser erhalten, krystallisirt aus Wasser in breiten, geradrhombischen Platten von dem Schmelzpunkte 142,5°. *Carbäthoxy-β-amidopropionsäuremethylester*, $C_2H_5O_2C . NH . C_2H_4 . CO_2CH_3$, aus dem Amidopropionsäuremethylester mit Chlorameisensäureäthylester bereitet, destillirt unter 15 mm Druck bei 134 bis 137°, erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt unter 0°. Durch Verseifen mit Kalkwasser wurde daraus die *Carbäthoxy-β-amidopropionsäure*, $C_2H_5O_2C . NH . C_2H_4 . CO_2H$, in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 59° erhalten, die sich in Chloroform lösen und durch Ligroin gefällt werden. Das aus dem Methylester mit Ammoniakwasser dargestellte *Amid*, $C_2H_5O_2C . NH . C_2H_4 . CO . NH_2$, bildet farblose Krystalle, die bei 120,5° schmelzen. Diese Resultate zeigen, daſs in dem Carbomethoxy-

β-amidopropionsäuremethylester das an Kohlenstoff gebundene Carbomethoxyl das reactionsfähigere ist. — II. Wenn das Succinbromimid mit Natriummethylat in *concentrirter* Lösung behandelt wird, so entsteht hauptsächlich der *Methylester der Succinylo-β-ureïdopropionsäure*, $CH_3O_2C.C_2H_4.CO.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2CH_3$, nach der Gleichung $C_2H_4C_2O_2NBr + C_2H_4C_2O_2NNa + 2CH_3OH = C_{10}H_{16}N_2O_6 + NaBr$. Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 65,5° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether lösen und in wässeriger Lösung eine dem angenommenen Molekulargewicht entsprechende Gefrierpunktserniedrigung bewirken. Aufser diesem Ester entsteht auch etwas von der oben beschriebenen, bei 33,5° schmelzenden Verbindung, sowie Succinimid. Letzteres wird durch die reducirende Wirkung des Methylalkohols auf Succinbromimid gebildet; als Oxydationsproduct scheint Methylaldehyd zu entstehen. Wie es in obiger Gleichung angenommen wurde, hängt die Entstehung der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_6$ wahrscheinlich von der vorausgehenden Bildung von Succinimid ab. Bei milder Verseifung durch Schütteln mit Kalkmilch wird der Succinylo-β-ureïdopropionsäuremethylester in Methylalkohol und die Calciumsalze von Bernsteinsäure und *β-Ureïdopropionsäure* (s. u.) gespalten.



$$\begin{matrix} CH_2.NH.CO.NH.CO.CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2.CO_2CH_3 \; CH_3O_2C.CH_2 \end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix} CH_2.NH.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + \begin{matrix} HO_2C.CH_2 \\ | \\ HO_2C.CH_2 \end{matrix} + 2CH_3OH.$$

Zur Feststellung der Constitution der neuen Verbindungen wurden dieselben noch auf anderem Wege mittelst einer controlirbaren Synthese dargestellt. Das Hydrochlorid von β-Amidopropionsäuremethylester wurde in wässeriger Lösung mit Kaliumcyanat eingedampft und das Reactionsproduct mit Chloroform ausgezogen. Der so erhaltene *β-Ureïdopropionsäuremethylester*, $H_2N.CO.NH C_2H_4.CO_2CH_3$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche unter dem Mikroskop als lange, flache Prismen erscheinen. Er schmilzt bei 66,5°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, Ligroin und Benzol. Durch vorsichtige Verseifung mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur wurde aus dem Methylester die *β-Ureïdopropionsäure* in Krystallen erhalten, welche sich schwer in organischen Lösungsmitteln, leicht in heifsem Wasser und in Alkalien lösen und unter Gasentwickelung bei 170 bis 171° schmelzen. Wenn die Säure etwa eine Viertelstunde lang zuerst auf 160, dann auf 170° erhitzt wird,

so geht sie fast quantitativ unter Abspaltung von Wasser in β-Lactylharnstoff (s. u.) über. Aus dem Sulfat der β-Amidopropionsäure konnte mit Kaliumcyanat die Ureïdosäure nicht erhalten werden. Indessen vereinigt sich die β-Amidopropionsäure selbst sehr leicht mit cyansaurem Kalium zu dem Salz $CNO . NH_3 . C_2H_4 . CO_2K$. Dieses entwickelt mit Säuren Cyansäure; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung aber verwandelt es sich in *β-ureïdopropionsaures Kalium*, $H_2N . CO . NH . C_2H_4 . CO_2K$. Dieses Salz bildet äufserst hygroskopische, farblose Krystalle, die bei 80° weich werden und bei 100° schmelzen. Wenn es mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft wird, so geht es quantitativ in *β-Lactylharnstoff*, $\begin{matrix} CH_2 . NH . CO \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ CH_2 . CO . NH \end{matrix}$, über. Diese Verbindung wurde zuerst beim Erwärmen von Succinylo-β-ureïdopropionsäuremethylester mit Salzsäure erhalten nach der Gleichung $C_{10}H_{16}N_2O_6 + 2H_2O = C_4H_6N_2O_2 + C_2H_4(CO_2H)_2 + 2CH_4O$. Wird der Ester $C_{10}H_{16}N_2O_6$ mit Natriumäthylatlösung gekocht, so bilden sich β-Lactylharnstoff und Bernsteinsäuremethylester. Der β-Lactylharnstoff krystallisirt in unregelmäfsigen Blättchen, welche bei 272° unter beginnender Zersetzung schmelzen, sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser, sehr wenig in Alkohol und kaum in Chloroform, Aether etc. auflösen. Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode in wässeriger Lösung bestimmt. Der Harnstoff reagirt neutral und wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° nicht zersetzt. Er löst sich in Kalilauge, und diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen, käsigen, in kaltem Wasser etwas löslichen Niederschlag von *Silber-β-lactylharnstoff*, $CH_2 < \begin{matrix} NH . CO \\ CH_2 . CO \end{matrix} > NAg$. *O. H.*

E. Klebs. Ueber Diamidopropionsäure [1]). — Weil Diamidofettsäuren als Spaltungsproducte der Eiweifsstoffe aufgefunden worden sind, hat Verfasser die einfachste unter ihnen, die Diamidopropionsäure, synthetisch darzustellen versucht, was auch leicht gelingt. α,β-Dibrompropionsäure wird mit dem Zehnfachen der berechneten Menge wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr behandelt, zuerst bei gewöhnlicher, dann bei erhöhter Temperatur. Das Product, vom Ammoniak befreit, ist fast reines *bromwasserstoffsaures Salz* der *Diamidopropionsäure*, $CH_2(NH_2) . CH(NH_2) . CO_2H, HBr$. Bemerkenswerth ist, dafs kein Ammoniumbromid vorhanden ist. Wie ein directer Versuch zeigte, wird Ammonium-

[1]) Ber. 26, 2264—2267.

bromid von freier Diamidopropionsäure unter Ammoniakentwickelung zersetzt, was zum Theil auf die Schwerlöslichkeit des Bromhydrats der Amidosäure beruhen kann. Diese besitzt aber auch stark basische Eigenschaften, denn eine wässerige Lösung derselben zieht Kohlensäure aus der Luft an. Die Diamidosäure bildet eine allmählich krystallinisch erstarrende Masse, die stark hygroskopisch ist. Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung $(C_3H_7N_2O_2)_2Cu + 4H_2O$. *Ht.*

W. v. Miller und J. Plöchl. Ueber Amidoxylsäuren [1]. — Mit dem Namen *Amidoxylsäuren* bezeichnen die Verfasser Hydrooxyamidosäuren von der allgemeinen Formel $R.CH(NHOH).CO_2H$. Dieselben als Zwischenglieder bei der Reduction von Isonitrososäuren $R.C(:NOH).CO_2H$ zu Amidosäuren $R.CH(NH_2).CO_2H$ zu erhalten, gelang nicht. Dagegen entstehen sie bei der Anlagerung von Blausäure an Oxime [2] und Verseifung der gebildeten Nitrile mit concentrirter Salzsäure, z.B. $CH_3.CH_2.CH:NOH + HCN = CH_3.CH_2.CH(NHOH).CN$ = Nitril der Amidoxylbuttersäure. Die Amidoxylsäuren sind in Alkohol und Aether sehr schwer löslich; die niederen Glieder der Reihe lösen sich selbst in kaltem Wasser sehr leicht, die höheren nur in heifsem. Ihre wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. In Mineralsäuren lösen sie sich sehr leicht auf. Ihre Lösungen in verdünnten Alkalien werden schon bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt, so dafs man keine Alkalisalze der Amidoxylsäuren darstellen kann. Auch Salze mit schweren Metallen lassen sich nicht erhalten, weil dieselben, theilweise schon in der Kälte, reducirt werden. Beim trockenen Erhitzen zersetzen sich die Amidoxylsäuren unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, Aldehyd und Pyridinbasen. Eine ähnliche Zersetzung erleiden sie beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck. Mit concentrirter Schwefelsäure kann man die Amidoxylnitrile nicht in Amidoxylsäuren überführen, da sie oxydirend wirkt und statt dieser die entsprechenden Isonitrososäuren erzeugt. Die Amidoxylsäuren sind überhaupt schon gegen die schwächsten Oxydationsmittel sehr empfindlich. Mit Aldehyden bilden sie Condensationsproducte. — *α-Amidoxylbutyronitril*, $C_2H_5.CH(NHOH).CN$, aus Propylaldoxim [3] und Blausäure dargestellt, schmilzt bei 86 bis 87°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, nicht in Petroleumäther. Es reducirt Fehling'sche Lösung und bewirkt in Silberlösungen Spiegelbildung. Bei der Verseifung mit concentrirter Salzsäure erhält man 70 Proc. des Nitrils an

[1] Ber. 26, 1545—1558. — [2] Ber. 25, 2023. — [3] JB. f. 1882, S. 743.

α-Amidoxylbuttersäure, $C_2H_5.CH(NHOH).CO_2H$. Diese krystallisirt aus heifsem Wasser in Rhomboëdern; bei 166 bis 167° zersetzt sie sich unter Gasentwickelung; neben Wasser und kohlensaurem Ammoniak bildet sich dabei etwas Parvolin [1]. Die gleiche Pyridinbase entsteht auch beim Erhitzen von Hydroxylaminhydrochlorid mit Propylaldehyd auf 120°. Wenn das Nitril in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich Schwefeldioxyd, und aus der Lösung kann *Isonitrosobutyramid*, $C_2H_5.C(:NOH).CO.NH_2$, erhalten werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Petroleumäther schmilzt das Amid bei 133 bis 135°. Beim Kochen mit Natronlauge geht es in isonitrosobuttersaures Natrium über. — Aethylaldoxim vereinigt sich mit Cyanwasserstoff zu dem Nitril der *Amidoxylpropionsäure*. Diese sehr leicht lösliche Säure zu isoliren, gelang nicht. Dagegen liefert das Nitril mit concentrirter Schwefelsäure das *Amid der α-Isonitrosopropionsäure*, $CH_3.C(:NOH).CO.NH_2$, anscheinend monokline, tafelförmige Krystalle, welche bei 178,5° unter Zersetzung schmelzen, sich in Alkohol, Aceton und Essigäther, dagegen nicht in Aether und Benzol auflösen.

W. v. Miller und Gustav Münch. Anlagerung von Blausäure an Acetoxim. — Dabei entsteht das *Amidoxylisobutyronitril*, $(CH_3)_2:C(NHOH).CN$, welches in monoklinen Tafeln krystallisirt, bei 98,5° schmilzt, sich in Wasser und Aether, aber nicht in Petroleumäther löst. Wenn es bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Salzsäure gelöst stehen bleibt, so scheiden sich nach längerer Zeit grofse Krystalle von *chlorwasserstoffsaurem Amidoxylisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2:C(NHOH).CONH_3Cl$, ab. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 210°. Die freie Basis oder die Amidoxylsäure abzuscheiden, ist bis jetzt nicht gelungen.

W. v. Miller und Franz Osthelder. Amidoxyl-n-valeriansäure. — Das hierzu nöthige *Butylaldoxim*, C_4H_9NO, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin ziemlich schwer löslich; es siedet unter 715 mm Druck bei 152°. Es vereinigt sich mit wasserfreier Blausäure zu einem festen Nitril, das durch Auflösen in Aether und Fällen mit Petroleumäther gereinigt wird. Das *Nitril*, $C_3H_7.CH(NHOH).CN$, ist ein seidenglänzender weifser Körper vom Schmelzpunkt 102°, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. Die *α-Amidoxyl-n-valeriansäure* krystallisirt in rhombischen Blättchen, sintert bei 150° und schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Durch con-

[1] JB. f. 1883, S. 949.

centrirte Schwefelsäure wird das Nitril in das *Amid* der *α-Isonitroso-n-valeriansäure*, $C_3H_7 . C(:NOH) . CONH_2$, übergeführt. Dieses krystallisirt in Nädelchen, schmilzt bei 131° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Natronlauge, dann mit Salzsäure behandelt, liefert es die zugehörige Säure [1].

W. v. Miller und Al. Slepjan. Ueber Amidoxylisobutylessigsäure. — Isoamylaldoxim [2]) verbindet sich mit Blausäure zum *Nitril der α-Amidoxylisobutylessigsäure*, $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH(NHOH).CN$, das bei 103 bis 104° schmilzt. Die mit Salzsäure daraus dargestellte *α-Amidoxylisobutylessigsäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in glasglänzenden Säulen und schmilzt bei 151° unter starker Gasentwickelung. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man aus dem Nitril das *Amid der Isonitrosoisobutylessigsäure*, $C_4H_9.C(:NOH).CO.NH_2$, in tafelförmigen Krystallen, die aus Aether umkrystallisirt werden können und bei 146 bis 147° schmelzen. Die *α-Isonitrosoisobutylessigsäure* selbst krystallisirt aus Aether in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°. *Silbersalz*, $C_6H_{10}NO_3Ag$.

W. v. Miller und Aug. Schneefufs. Ueber α-Amidoxylcaprylsäure. — Oenanthaldoxim verbindet sich mit Blausäure zu dem *Nitril* der *α-Amidoxylcaprylsäure*, das bei 92 bis 93° schmilzt. Die *α-Amidoxylcaprylsäure*, $CH_3(.CH_2)_5.CH(NHOH).CO_2H$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 168°. In Aether ist sie unlöslich, in Wasser sehr schwer, in Benzol schwer löslich. Das *α-Isonitrosocaprylsäureamid*, $CH_3(.CH_2)_5.C(:NOH).CO.NH_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138 bis 139°. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht löslich, in Petroleumäther unlöslich.

Arthur T. Mason und L. A. Dryfoos. Condensationsproducte von Aethylendiamin und Acetessigsäurederivaten [3]). — Durch Condensation von Acetessigsäuremethylester mit Aethylendiamin in alkoholischer Lösung wurde *Aethylendi-β-amidocrotonsäuremethylester*, $C_2H_4[NH-C(CH_3)=CH-CO_2CH_3]_2$, erhalten. Er krystallisirt in glänzenden, weifsen Platten vom Schmelzp. 136 bis 137°, löst sich leicht in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, aber nicht in Wasser. Von verdünnten Mineralsäuren wird er zersetzt. — Aus Methylacetessigsäureäthylester und Aethylendiamin entsteht *Aethylendi-β-amido-α-methylcrotonsäureäthylester*, $C_2H_4[NH-C(CH_3)=C(CH_3)-CO_2C_2H_5]_2$. Dicke, rhomboëdrische

---

[1]) JB. f. 1883, S. 1024. — [2]) JB. f. 1883, S. 972. — [3]) Chem. Soc. J. 63, 1310—1311; vgl. auch JB. f. 1887, S. 787.

Platten vom Schmelzp. 103 bis 104°, welche sich gegen Lösungsmittel wie die vorausgehende Verbindung verhalten und durch verdünnte Mineralsäuren in ihre Componenten zerlegt werden. — Aethylacetessigsäureäthylester giebt mit Aethylendiamin *Aethylen-di-β-amido-α-äthylcrotonsäureäthylester*, $C_2H_4[NH-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO_2C_2H_5]_2$. Dieser krystallisirt in glänzenden, länglichen Platten, schmilzt bei 106 bis 107° und verhält sich sonst wie die niederen Homologen. Versuche, aus den Estern die Säuren frei zu machen, waren erfolglos. *O. H.*

A. Menozzi und A. Pantoli[1]) berichteten über einige Umwandlungsproducte der normalen α-Amino-(Amido-)valeriansäure. Die α-Aminovaleriansäure stellten sie synthetisch durch Behandeln von normalem Buttersäurealdehyd mit Cyanwasserstoffsäure und alkoholischem Ammoniak, Verseifen des so gewonnenen Nitrils mit Salzsäure und Zersetzen des hier gewonnenen α-Aminovaleriansäurechlorids mit feuchtem Silberoxyd dar und verwandelten dieselbe nach dem Vorgang von Koerner und Menozzi[2]) durch Behandeln mit Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat in das *Jodür und Kaliumsalz der α-Trimethylaminvaleriansäure*, $C_4H_8[N(CH_3)_3J](COOK)$, welches lange, weiße, zu Flocken vereinigte, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche Nadeln bildet. Diese Verbindung geht beim Behandeln mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in das eine metallgrüne, krystallinische Masse darstellende Perjodür über, welches beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff das bei 181 bis 182° schmelzende *Jodür der α-Trimethylaminvaleriansäure*, $C_4H_8[N(CH_3)_3J](COOH).2H_2O$, liefert. Die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser und gehören nach Messungen von C. Riva dem monoklinen Systeme an. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 1,4852:1:1,2459$, der Winkel $\beta = 80^0\ 33'$. Beobachtete Formen sind: {100}, {310}, {110}, {001}, {$\bar{1}$01}, {011}, {211} und {$\bar{2}$11}. Beim Krystallisiren aus Alkohol verwandelt sich die Verbindung in einen in Würfeln krystallisirenden, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslichen Körper von der Formel $\{C_4H_8(N[CH_3]_3)(COOH)\}_2J$. Das aus dem Jodür mittelst Chlorsilber dargesellte *Chlorür der α-Trimethylaminvaleriansäure*, $C_4H_8[N(CH_3)_3Cl](COOH)$, bildet kleine, durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Mit Platinchlorid giebt dasselbe ein in pomeranzengelben Prismen krystalli-

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 209. — [2]) JB. f. 1881, S. 823; f. 1883, S. 1026; f. 1887, S. 1533 ff.

sirendes, bei 219° schmelzendes, 2 Mol. Krystallwasser enthaltendes *Platindoppelsalz*, $PtCl_4 . 2 \{C_4H_8(N[CH_3]_3Cl)(COOH)\} . 2 H_2O$, und mit Goldchlorid ein gelbes, in kaltem Wasser wenig lösliches, bei 160° schmelzende Tafeln bildendes *Golddoppelsalz*, $C_4H_8[N(CH_3)_3 Cl](COOH) . AuCl_3$. Das oben beschriebene Jodür und Kaliumsalz der normalen α-Trimethylaminvaleriansäure zersetzt sich beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in normale α-Oxyvaleriansäure [1]) und in die *Propylidenessigsäure* [2]), $CH_3CH_2CH=CHCOOH$, welche letztere ein farbloses, bei 194 bis 195° siedendes, in Wasser wenig lösliches Oel darstellt. 100 Thle. Wasser lösen 6,2997 Thle. der Säure bei 20° und 1 Thl. der Säure löst sich in 15,89 Thln. Wasser bei 20°. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in schönen, zu Flocken vereinigten, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *Cadmiumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Cd . H_2O$, bildet glänzende Tafeln. Das *Kupfersalz* wird in blaugrünen, bei 170°. sich zersetzenden Prismen erhalten. Das *Baryumsalz* stellt kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln dar. *Wt.*

E. Schulze und A. Likiernik. Ueber die Constitution des Leucins [3]). — Aus der Untersuchung geht hervor, dafs dem aus Conglutin dargestellten *Leucin* die Constitution einer *α-Amidoisobutylessigsäure* zukommt; wahrscheinlich gilt das auch für die aus der Eiweifssubstanz der Kürbissamen, aus Leim und Hornspänen dargestellten Leucinpräparate. Keines der untersuchten Leucinpräparate erwies sich identisch mit der aus Gährungscapronsäure dargestellten α-Amidosäure. Die Untersuchung hat keinen bestimmten Anhalt für die Annahme geliefert, dafs es aufser einem natürlichen Leucin, welches die Constitution einer α-Amidoisobutylessigsäure hat, noch ein anderes giebt. Kwisda [4]) giebt an, dafs er bei Behandlung von Leucin aus Caseïn mit Jodwasserstoff normale Capronsäure erhalten habe, demnach gäbe es ein zweites von der normalen Capronsäure abzuleitendes Leucin. Die Entscheidung der Frage, wie viel Leucine verschiedener Constitution unter den Zersetzungsproducten der Proteïnstoffe sich finden, ist nicht leicht; das sogenannte Rohleucin, welches bei dieser Zersetzung erhalten wird, weicht in seinen Eigenschaften vom reinen Leucin bedeutend ab, es ist ganz gut möglich, dafs das Rohleucin zwei Leucine verschiedener Constitution enthält, von denen das eine beim Reinigen in den Mutterlaugen bleibt. *Ld.*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1138 ff. — [2]) JB. f. 1883, S. 962 ff.; f. 1889, S. 1385 ff.; f. 1891, S. 1688 ff.; Ber. 24, 2600. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 513—535. — [4]) Monatsh. Chem. 12, 423.

E. Schulze. Ueber die Constitution des Leucins[1]). — Ergänzende Mittheilungen zu der Abhandlung von E. Schulze und A. Likiernik[2]). — Die *α-Amidoisobutylessigsäure* löst sich in 105,9 Thln. Wasser von 15°. Für die mit salpetriger Säure daraus dargestellte *Hydroxysäure* wurde früher ein etwas zu niedriger Schmelzpunkt gefunden; nach sorgfältiger Reinigung schmilzt sie bei 54,5°[3]). Auch die aus *Gährungscapronsäure* dargestellte *α-Amidosäure* wurde nunmehr mit Penicillium glaucum optisch activ gemacht und zeigte dann in salzsaurer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -26^{\circ}$, das beträchtlich höher ist als das Drehungsvermögen (— 17°) der auf gleiche Art aus inactivem Leucin, sowie aus α-Amidoisobutylessigsäure erhaltenen Isomeren. *O. H.*

B. Gmelin. Beitrag zur Kenntnifs des Leucins[4]). — Die Frage nach der Constitution einiger natürlicher *Leucine* wurde durch successiven Abbau derselben bis zu den Capronsäuren zu lösen gesucht; verwendet wurden: Leucin aus Hefe, Leucin aus Caseïn und Leucin aus dem Eiweifs des Hämoglobins. Von diesen drei Leucinen wurde zunächst die Löslichkeit und das Drehungsvermögen bestimmt, dann wurden mittelst salpetriger Säure die entsprechenden Oxysäuren dargestellt, ihr Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, sowie die Löslichkeit ihrer Zinksalze bestimmt. Aus den Oxysäuren wurden dann durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor die Capronsäuren dargestellt und untersucht. Diese stimmten in ihrem gesammten Verhalten unter einander und mit der *Isobutylessigsäure* so vollständig überein, dafs an deren Identität mit der letzteren nicht zu zweifeln ist. Vergleicht man die Resultate der Untersuchung bezüglich der Eigenschaften der drei Leucine, sowie der entsprechenden Oxysäuren und Derivate mit einander und mit den Angaben anderer Autoren, so ergeben sich erhebliche Differenzen. Während die aus Hefe und Caseïn gewonnenen Leucine als identisch anzusehen sind, bestehen bei dem Leucin aus Hämoglobineiweifs auffallende Abweichungen, die am schärfsten bei seiner Löslichkeit und dem Drehungsvermögen der Oxysäure erscheinen. Das aus Caseïn und Hefe stammende Leucin stimmt in der Löslichkeit mit dem aus Nackenband und Leim überein, nicht aber mit dem Leucin aus Pflanzeneiweifs, welches aber das gleiche Drehungsvermögen besitzt, wie das letztere, während das aus Hämoglobineiweifs dargestellte Leucin ein ge-

---

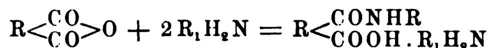
[1]) Ber. 26, 56—57. — [2]) JB. f. 1891, S. 1720; Ber. 24, 669—673. — [3]) Vgl. Ley, JB. f. 1877, S. 669; Guthzeit, JB. f. 1881, S. 704. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 18, 21—42.

ringeres Drehungsvermögen, aber dieselbe Löslichkeit hat, wie das Präparat aus Pflanzeneiweifs. Die Angaben von Waage und Thudichum über die Eigenschaften der Leucinsäure stimmen, ausgenommen den niedrigen Schmelzpunkt der aus Hämoglobineiweifs gewonnenen Oxysäure, mit Gmelin's Beobachtungen über die drei Oxysäuren überein, dagegen zeigen die inactive α-Oxybutylessigsäure und die mit ihr identische, aus inactivem Leucin dargestellte Leucinsäure, sowie die α-Oxynormalcapronsäure ganz verschiedenes Verhalten. Die Ursache der Verschiedenheiten kann liegen in der Kettenisomerie, in einer blofsen Stellungsisomerie und in der sogenannten physikalischen Isomerie. Da den untersuchten Leucinen die Isobutylessigsäure zu Grunde liegt und die Constitution der α-Amidoisobutylessigsäure zukommt, so sind Kettenisomerie und Stellungsisomerie ausgeschlossen und es bleibt nur die physikalische Isomerie übrig. Die drei untersuchten Leucine und das Leucin aus Pflanzeneiweifs stellen das complementäre Spiegelbild jener Linksmodification dar, die Schulze durch Pilzaussaat aus der inactiven α-Amidoisobutylessigsäure erzeugt hat. Die Differenzen bei Leucinen derselben Darstellungsweise werden dadurch erklärt werden müssen, dafs man es nicht immer mit einer Modification, sondern mit einem jeweils wechselnden Gemenge beider Modificationen zu thun hat. Es liegt nahe, anzunehmen, dafs, wie das Drehungsvermögen, auch die Löslichkeit sich ändern wird, sobald das Präparat aus einem wechselnden Gemenge optisch activer Modificationen besteht. Ob das inactive Leucin nur ein molekulares Gemenge der beiden activen Modificationen, oder eine Verbindung der beiden entgegengesetzt drehenden Moleküle zu einem Ganzen darstellt, suchte Gmelin durch Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen. Diese Bestimmungen ergaben, dafs Leucin, Alanin, sowie Glycocoll in den Lösungen als Einzelmoleküle vorhanden sind. *Ld.*

Hoogewerff und van Dorp. Ueber die Bildung von Amidosäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren [1]. — Die schon von anderer Seite oft gemachte Beobachtung, dafs die Anhydride zweibasischer Säuren mit Ammoniak oder Aminbasen Amidosäuren bilden, hat Verfasser zu einer ausgedehnteren Untersuchung veranlafst, die ergab, dafs die Bildung eine ganz allgemeine ist. Die einzelnen Bedingungen hängen von der Natur der Säuren ab; im Allgemeinen war die angewandte Ammoniak- oder Aminlösung 10 proc. Die Reaction geschah theils in der Kälte,

[1] Chem. Centr. 64, I. 565—566.

wie bei der Phtalaminsäure, theils in der Wärme, wie bei der Campheraminsäure. Hergestellt wurden die Amidosäuren aus der Bernstein-, Brenzwein-, Phtal-, Hemipin-, Chinolin- und Camphersäure. Die allgemeine Gleichung ist:



$$R<^{CO}_{CO}>O + 2\,R_1H_2N = R<^{CONHR}_{COOH\,.\,R_1H_2N}$$

Camphersäure ist diesem Verhalten nach zu den zweibasischen Säuren zu zählen. Die nöthigen Amine wurden erhalten durch Einwirkung von Hypobromid auf kohlenstoffreichere Amide. *Ldt.*

J. M. Farchy und Julius Tafel. Ueber isomere Diamidobernsteinsäuren [1]). — Die nach der Theorie möglichen beiden optisch-inactiven Modificationen der Diamidobernsteinsäure werden durch Reduction des *Osazons* der *Dioxyweinsäure* erhalten. Das letztere wird dargestellt, indem 300 g rohes dioxyweinsaures Natron in 3 Liter Wasser und 480 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) unter schwachem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 500 g Phenylhydrazin in 3 Liter Wasser und 220 g concentrirter Salzsäure versetzt werden. Nachdem die Lösung 2 bis 3 Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen ist, wird der gelbe Niederschlag filtrirt, mit viel Wasser, dann mit Alkohol und schliefslich mit Aether gewaschen, ausgeprefst und an der Luft getrocknet. Zur Reduction des Osazons werden 100 g desselben in fein gepulvertem Zustande in 600 ccm eiskaltem Wasser und 25 g Aetznatron gelöst und mit 1 kg reinem Eis versetzt. Dazu werden 3 kg $2^1/_2$ proc. Natriumamalgam unter Anwendung des früher beschriebenen Schüttelapparates [2]) in grofsen Portionen etwa innerhalb fünf Minuten eingetragen. Nach halbstündigem Schütteln läfst man langsam 167 g Schwefelsäure in 30 proc. Lösung zufliefsen, wobei die Temperatur auf 40° steigt. Nach weiterem einstündigem Schütteln wird gekühlt und mit viel Aether ausgezogen. Die filtrirte, nur wenig gefärbte, ätherische Lösung nimmt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure braune Färbung an, gleichzeitig fällt ein flockiger Niederschlag, welcher nach 24 Stunden filtrirt wird. Durch Waschen mit heifsem Alkohol wird ihm die Hauptmenge der färbenden Bestandtheile entzogen. Er besteht zum gröfsten Theile aus *Mesodiamidobernsteinsäure.* Ausbeute etwa 16 g. Die Mutterlauge wird mit Natronlauge genau neutralisirt und mit grofsen Mengen Aether durchgeschüttelt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich ein

---

[1]) Ber. 26, 1980—1990. — [2]) JB. f. 1889, S. 2596.

krystallinischer Niederschlag ab, welcher in der Hauptsache aus *racemischer Diamidobernsteinsäure* besteht. Ausbeute bis zu 10 g. *Mesodiamidobernsteinsäure*, $C_4H_8N_2O_4$. Zur Reinigung wird 1 Thl. des Rohproductes in 13 Thln. heifser 10 proc. Salzsäure gelöst, filtrirt und mit 26 Thln. Wasser verdünnt, wonach sofort Krystallisation reiner Mesosäure beginnt. Die Eigenschaften dieser Säure sind früher beschrieben worden [1]). Das *Kupfersalz*, $C_4H_6N_2O_4Cu.H_2O$, löst sich leicht in Ammoniak und fällt beim Verdunsten desselben auf dem Wasserbade in tiefblauen Krystallblättchen aus. Das Hydrochlorat des *Mesodiamidobernsteinsäureäthylesters*, $C_8H_{18}N_2O_4Cl_2$, löst sich in kaltem Wasser sehr leicht, viel schwerer in kaltem Alkohol, aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung krystallisiren farblose Nadeln. Das *Diacetylderivat*, $CO_2H.CHNHC_2H_3O.CHNHC_2H_3O.CO_2H$, wird durch Erhitzen der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° erhalten. Es ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallkörnern aus. In heifsem Alkohol löst es sich schwer, in Aether und Benzol gar nicht, sehr leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Bei etwa 235° zersetzt es sich unter heftiger Gasentwickelung. Das *Dibenzoylderivat*, $C_{18}H_{16}N_2O_6$, wird in guter Ausbeute bei Behandlung der alkalischen Lösung der Säure mit Benzoylchlorid erhalten. Aus heifser, verdünnter Essigsäure wird es in körnigen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei etwa 213° unter Zersetzung, ist in heifsem Wasser, Benzol und Aether fast gar nicht, wohl aber in Alkohol und Essigsäure, sowie in Alkalien und kohlensauren Alkalien löslich. Durch Einwirkung von salpetriger Säure (aus Natriumnitrit und Salzsäure) auf die Mesodiaminsäure entsteht *Mesoweinsäure*, die durch ihr Calciumsalz charakterisirt wurde. Die freie Säure ist optisch inactiv. *Racemische Diamidobernsteinsäure.* Diese Säure wird aus dem bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons zuletzt krystallisirenden Rohproducte rein gewonnen, wenn dasselbe in der $5^1/_2$ fachen Menge 10 proc. Salzsäure in der Wärme gelöst wird und nach Zugabe der 20 fachen Menge Wassers 24 Stunden stehen gelassen wird. Dabei scheidet sich die Mesosäure ab. Beim Neutralisiren des Filtrats fällt sofort die racemische Säure krystallinisch aus. Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches sie langsam an der Luft, rasch und vollständig bei 130 bis 140° verliert. Die racemische Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die Mesosäure, ist aber in heifsem Wasser merklich löslich. Beim Ansäuern verdünnter Lösungen

---

[1]) J. Tafel, JB. f. 1887, S. 2122.

krystallisirt sie in wohlausgebildeten Prismen. Beim Erhitzen sublimirt sie im Gegensatz zur Mesosäure nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlung. In verdünntem Ammoniak ist die racemische Säure viel leichter löslich als die Mesosäure. Das *Kupfersalz* krystallisirt aus Ammoniak in tiefblauen, in Wasser unlöslichen Blättchen, welche Krystallwasser und etwas Ammoniak enthalten. Das letztere entweicht auch bei 130° nicht vollständig. Das Hydrochlorid des *Diäthylesters* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das *Diacetylderivat*, $C_8H_{12}N_2O_6$, zersetzt sich beim Erhitzen auf 235°. Das *Dibenzoylderivat*, $C_{18}H_{16}N_2O_6, H_2O$, krystallisirt aus 50proc. Essigsäure in feinen, glänzenden Nadeln und hält auch im Vacuum 1 Mol. Krystallwasser zurück. Es schmilzt bei 182° (uncorr.) unter Gasentwickelung, ist in Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Von Wasser wird es etwas leichter aufgenommen als das Mesoproduct. Die racemische Diamidobernsteinsäure liefert mit salpetriger Säure *Traubensäure*, welche durch das saure Kaliumsalz und das mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirende Calciumsalz charakterisirt wurde. *Hr.*

A. Menozzi und G. Appiani[1]). Ueber einige Derivate der Glutaminsäure. Active Pyroglutaminsäuren und Pyroglutamine. Fortsetzung bezw. Berichtigung der früheren Untersuchungen derselben Autoren[2]). — Die angewandte *Glutaminsäure* war aus dem Caseïn der Milch bereitet. Sie ist rechtsdrehend, in wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D = + 12{,}5^{\circ}$. Mit Baryt auf 160 bis 170° erhitzt, giebt sie inactive Glutaminsäure, für sich erhitzt unter Verlust eines Moleküls Wasser Pyroglutaminsäure, mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150 bis 180° erhitzt Pyroglutaminsäureester, mit alkoholischem Ammoniak Pyroglutamid. Glutaminsaures Ammoniak liefert beim Erhitzen die bisher Glutimid genannte Substanz neben Pyroglutaminsäure. Glutaminsäure giebt zwei *Silbersalze*; das *saure Salz*, $C_5H_8NO_4Ag$, entsteht beim Erwärmen ihrer Lösung mit Silbercarbonat, das *neutrale* $C_5H_7NO_4Ag_2$, eine weifse, schwammige Masse, beim Kochen des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat. Mittelst Jodäthyl werden daraus die entsprechenden *Ester* erhalten, welche auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Glutaminsäure gleichzeitig entstehen und zwar in einem von der Zeit des Einleitens und der Temperatur abhängenden Verhältnifs, so dafs in der Wärme und

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 1893, II. Sem., 2, 415. — [2]) JB. f. 1892, S. 1796.

bei langem Einleiten ausschliefslich das Chlorhydrat des Diäthylesters gebildet wird. Die Chlorhydrate beider Ester bilden lange seidenglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen und mit Silberoxyd die entsprechenden freien Ester liefern. Der *Monäthylester* bildet Schüppchen vom Schmelzpunkt 165°, löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether; mit alkoholischem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt, liefert er zuerst linksdrehendes, dann inactives Pyroglutamid (früher als „*Glutimid*“ beschrieben). Der Diäthylester ist flüssig, in Wasser, Alkohol und Aether löslich und giebt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte linksdrehendes Pyroglutamid. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° geht Glutaminsäure, wie schon angegeben wurde [1]), in *linksdrehende Pyroglutaminsäure* über. Die früher beschriebenen Eigenschaften derselben wurden bestätigt, der Schmelzpunkt zu 162°, die Drehung zu $[\alpha]_D^{17^0} = -7{,}21^0$ (Concentration der wässerigen Lösung 6,3596 g in 50 ccm) angegeben. Das *Silbersalz*, $C_5H_6NO_3Ag$, scheidet sich in Warzen aus beim Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure. Das *Amid* derselben Säure oder *Links-Pyroglutamid*, $C_5H_8N_2O_2 . H_2O$, ist die früher [2]) als „*actives Glutimid*“ beschriebene Substanz. Sie schmilzt bei 165° und verbindet sich mit 1 Mol. Chlorwasserstoff zu Krystallnadeln von der Formel $C_5H_8N_2O_2 . HCl$. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -40^0$ für die wasserfreie, $[\alpha]_D = -35{,}35^0$ für die wasserhaltige Substanz [3]). Für sich auf 200° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt, geht sie in das inactive Pyroglutamid (Habermann's Glutimid) über. Kocht man das Links-Pyroglutamid mit Ueberschufs von Alkalien oder Erdalkalien, so entsteht gewöhnliche Glutaminsäure, dagegen beim Erwärmen mit $^1/_2$ Mol. Barythydrat die oben beschriebene Links-Pyroglutaminsäure. Beide entstehen auch neben einander beim Erhitzen von gewöhnlichem glutaminsaurem Ammoniak gegen 150°. Sie besitzen wahrscheinlich die Formeln $COOH-\overline{CH-CH_2-CH_2-CO-NH}$ bezw. $CONH_2-\overline{CH-CH_2-CH_2-CO-NH}$. — *Linksdrehende Glutaminsäure* kann, wiewohl mühsam, durch Umkrystallisiren der inactiven Säure erhalten werden. Leichter gelingt ihre Darstellung durch Vegetation von Penicillium glaucum [4]) in der Lösung

[1]) JB. f. 1892, S. 1796. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 7, I, 33 (1891). — [3]) Temperatur, Concentration und Lösungsmittel sind nicht angegeben. — [4]) Dieselbe wurde von Luigi de Martini in der bacteriologischen Section des städtischen Laboratoriums zu Mailand ausgeführt. Die Lösung

der inactiven Säure. Sie gleicht im Habitus, Schmelzpunkt und Löslichkeit der rechtsdrehenden Säure, jedoch zeigen die Krystalle die entgegengesetzte hemiëdrische Fläche. Drehung $[\alpha]_D^{26^0} = 12,9^0$ (in 4 proc. Lösung). Für das *Chlorhydrat* ergab sich $[\alpha]_D^{26^0} = 23,63^0$; für die Säure als Chlorhydrat $[\alpha]_D^{26^0} = -29,52^0$ (die Lösung enthielt in 20 ccm 1,0726 Glutaminsäure und 0,2663 Chlorwasserstoff). Die Linksglutaminsäure ist aufserdem geschmacklos, während die gewöhnliche einen eigenthümlichen Geschmack besitzt. *Rechts-Pyroglutamid*, $C_5H_8N_2O_2 + H_2O$, wird aus Linksglutaminsäure auf dieselbe Art erhalten, wie Linkspyroglutamid aus Rechtsglutaminsäure, d. h. durch Esterification mit Alkohol und Salzsäure, Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, Abfiltriren von Salmiak und Sättigen mit Ammoniakgas. Nach einiger Zeit scheidet sich das Rechtspyroglutamid in langen Nadeln aus. Es schmilzt wasserfrei bei 16,5° und besitzt wasserfrei die Drehung $[\alpha]_D^{26} = + 41,29^0$, wasserhaltig $[\alpha]_D^{26} = + 36,22^0$ (die Lösung enthielt 0,9432 g des Hydrats in 25 ccm) [1]). Durch Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linksglutamid wird inactives Pyroglutamid (sog. „Glutimid") erhalten. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt giebt das Rechtspyroglutamid Linksglutaminsäure, dagegen beim Erwärmen mit nur $^1/_2$ Mol. Baryt eine *Rechtspyroglutaminsäure*, welche mit der linksdrehenden chemisch identisch ist, auch bei 162° schmilzt und bei 180° in die inactive Säure übergeht, aber rechts dreht: $[\alpha]_D^{25^0} = + 7^0$ (0,6667 g gelöst in 25 ccm). Durch Mischen mit gleichen Mengen Linkspyroglutaminsäure wird ebenfalls inactive Säure erhalten. *S.*

G. Nothnagel. Ueber das Muscarin [2]). — Man kennt einige Verbindungen, die dem Pilzmuscarin sehr nahe stehen, die aber von demselben in ihren Eigenschaften differiren. Das Isomuscarin von J. Bode [3]), $(CH_3)_3.N.OH.CH.OH.CH_2.OH$, zeigt ein zum thierischen Organismus ganz anderes Verhalten, wie das Pilzmuscarin. Das aus Cholin von Schmiedeberg und Harnack synthetisch erhaltene Muscarin und die von Berlinerblau dargestellte Verbindung [4]) sind auch verschieden. Diese letzterwähnte

---

wurde dann filtrirt, mit Baryt versetzt zur Fällung der Schwefelsäure und Phosphorsäure, das Ammoniak auf dem Wasserbade verflüchtigt, dann der überschüssige Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt, das Filtrat mit Kupferhydroxyd gesättigt, das abgeschiedene Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung concentrirt. — [1]) Das Lösungsmittel ist nicht anangegeben. — [2]) Ber. **26**, 801—806. — [3]) Ann. Chem. **267**, 249. — [4]) Ber. **17**, 1139.

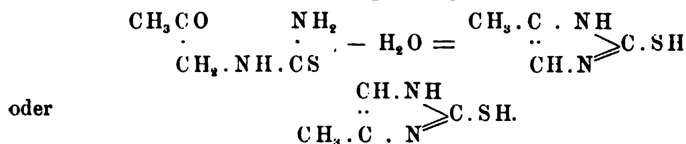
Verbindung weicht sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Krystallform ihres Platin- und Golddoppelsalzes, sowie auch in ihrer physiologischen Wirkung wesentlich von den anderen Muscarinen ab. Cholinmuscarin und Pilzmuscarin lassen sich nicht für identisch halten trotz der zahlreichen übereinstimmenden Merkmale. Das nach den Angaben von Berlinerblau dargestellte Platinsalz des Acetaltrimethylammoniumchlorids, $[(CH_3)_3Cl.N.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2]_2PtCl_4$, krystallisirt in langen Säulen. Das Golddoppelsalz besitzt die Formel: $(CH_3)_3Cl.N.CH_2.CH(O.C_2H_5).AuCl_3$. Die durch Einwirkung von Barytwasser aus obigem Acetaltrimethylammoniumchlorid dargestellte Base lieferte ein Platindoppelsalz von der Formel: $[(CH_3)_3Cl.N.CH_2.COH]_2PtCl_4$. Das entsprechende Golddoppelsalz, $(CH_3)_3Cl.N.CH_2.COH.AuCl_3$, bildet gelbe Nadeln. Phenylhydrazinacetat liefert mit dem Aldehydtrimethylammoniumchlorid: $(CH_3)_3Cl.N.CH_2.COH$, ein leicht zersetzbares Hydrazid, welches bei den gleichen Bedingungen aus dem Cholinmuscarin nicht entsteht. Vom Cholinmuscarin wurde das Platindoppelsalz, $[(CH_3)_3Cl.N.CH_2.CH(OH)_2]PtCl_4 + 2H_2O$, und das Golddoppelsalz, $(CH_3)_3.Cl.N.CH_2.CH(OH)_2.AuCl_3$, erhalten. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf das Chlorid des Cholinmuscarins entsteht eine Verbindung, deren Platindoppelsalz, $[(CH_3)_3Cl.N.CH_2.COH]_2PtCl_4 + H_2O$, durchaus verschieden von dem Doppelsalz der Berlinerblau'schen Base ist. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Cholinmuscarin entsteht unter Anderem ein Salpetrigsäureester des Cholins. Sein Platindoppelsalz, $[(CH_3)_3Cl.N.CH_2.CH_2.O.NO]_2PtCl_4 + CH_2O$, schmilzt bei 223 bis 224°. Diese Verbindung giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Das bei 240° schmelzende Goldsalz bildet gelbe Nadeln. Das aus den Pilzen dargestellte Muscarinplatinchlorid bildete kleine Octaëder, welche durchaus dem Platindoppelsalze des Cholinmuscarins entsprachen. Bei aller Uebereinstimmung in chemischer Beziehung ist die physiologische Wirkung von Cholinmuscarin und Pilzmuscarin eine verschiedene. *Wr.*

S. Gabriel und Georg Pinkus. Zur Kenntnifs der Amidoketone [1]). — Die Verfasser theilen die Versuche, welche zu Amidoketonen der Fettreihe, speciell zum Amidoaceton, geführt haben, mit. I. *Darstellung des Amidoacetons*, $CH_3CO.CH_2NH_2$. 1. Spaltung des Acetonylphtalimids. Die Versuche von Goedeckemeyer wurden von Neuem aufgenommen und zu diesem Zweck zunächst

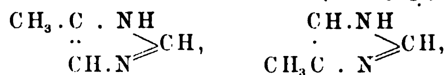
[1]) Ber. 26, 2197—2209.

reines Acetonylphtalimid, $CH_3CO.CH_2N:C_8H_4O_2$, dargestellt. Die reine Verbindung schmilzt bei 124° und nicht, wie Goedeckemeyer angiebt, bei 117°, ferner bleibt die alkoholische Lösung auf Zusatz von alkoholischem Kali klar. Concentrirte Salzsäure verändert das Acetonylphtalimid in der Kälte selbst nach Monaten nicht, dagegen erleidet es die gewünschte Spaltung beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° oder bequemer beim Kochen mit 20proc. Salzsäure. Man erhält dann durch Eindampfen der von der Phtalsäure getrennten klaren Flüssigkeit im Vacuum bei 40 bis 45° das salzsaure Amidoaceton in Form eines schwach bräunlich gefärbten, dicken Syrups, der über Kalk oder Schwefelsäure sehr bald zu einer leicht zerfliefslichen Krystallmasse erstarrt. 2. Reduction des Isonitrosoketons. Am bequemsten läfst sich das Chlorhydrat des Amidoacetons durch Reduction des Isonitrosoacetons darstellen. Als Reductionsmittel lassen sich sowohl Zinnchlorür als metallisches Zink und Salzsäure, wie auch Zinkstaub und Eisessig verwenden. Das *Bromhydrat*, das analog dem Chlorhydrat aus Acetonylphtalimid mit Bromwasserstoffsäure erhalten wurde, bildet ebenfalls eine leicht zerfliefsliche Krystallmasse. Das *Sulfat* des Amidoacetons, das aus dem Chlorhydrat und Silbersulfat gewonnen wurde, stellt ein zähes Oel dar. Die concentrirten Lösungen des Chlorhydrats geben mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Pikrinsäure und Wismuthkaliumjodid keine Niederschläge. Indessen konnte ein *Chloroplatinat* und ein *Natriumpikrat* in krystallisirter Form dargestellt werden. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder bräunlichgelben, rhombischen Täfelchen von der Formel $(CH_3CO.CH_2.NH_2)_2H_2PtCl_6$ und schmilzt bei 188 bis 189° unter Aufschäumen. Letzteres krystallisirt in kurzen, derben Säulen von der Formel $C_3H_7NO.C_6H_3N_3O_7 + NaC_6H_2N_3O_7 + H_2O$ und schmilzt bei 171 bis 173°. Das Amidoaceton hat stark reducirende Eigenschaften; so wird Fehling'sche Lösung durch das Chlorhydrat schon in der Kälte verändert, aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber gefällt, aus Mischungen von Kupfersulfat und Kalilauge oder Sublimat und Kalilauge Kupferoxydul bezw. Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber erzeugt. Aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates fällt Kalilauge ein braunes, dickflüssiges Oel, das selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden kann und das in Benzol nur unvollständig löslich ist. Aus der benzolischen Lösung läfst sich das Amidoaceton durch Salzsäure wieder extrahiren. Destillirt man die mit Alkali versetzte Lösung des Chlorhydrats mit Wasser-

dampf, so gehen neben Ammoniak geringe Mengen der Base über. Die Hauptmenge der Base bleibt zurück. Beim Erwärmen des Amidoacetonchlorhydrates mit Phenylhydrazin erhält man das bei 145° schmelzende *Methylphenylglyoxalosazon*, $CH_3.C.N_2HC_6H_5.CHN_2HC_6H_5$. Erhitzt man das Chlorhydrat mit Rhodankalium in wässeriger Lösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, so scheiden sich nach dem Erkalten derbe, gelbliche Krystallnadeln aus, die sich leicht in Alkohol, Aether, warmem Wasser und fixem Alkali lösen. Die Lösung derselben in concentrirter Salzsäure giebt sowohl mit Platinchlorid, als auch mit Goldchlorid rothgelbe bezw. rothbraune Niederschläge. Die neue Base schmeckt anhaltend bitter und schmilzt bei 242 bis 245°. Nach den Resultaten der Analyse kommt derselben die Formel $C_4H_6N_2S$ zu. Die Verfasser sehen die Base als *α*- oder *β*-*Methylimidazolyl*-*μ*-*mercaptan* an, entstanden aus dem als Zwischenproduct auftretenden Acetonyl thioharnstoff durch Wasserabspaltung:



Durch verdünnte heifse Salpetersäure wird dieses Mercaptan sehr leicht in das *α*- oder *β*-*Methylimidazol* (Methylglyoxalin),



übergeführt, das aus der Lösung seines Nitrats durch festes Kaliumcarbonat als Oel abgeschieden wird. Dasselbe siedet unter 764 mm Druck bei 263°, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und besitzt schwachen fischartigen Geruch. Das *Goldsalz* bildet goldgelbe Prismen, die in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 200 bis 201° schmelzen. *Ueberführung des Amidoacetons in Dimethylpyrazin.* Da die Verfasser beim Destilliren mit Wasserdampf einer mit Alkali versetzten Lösung des Amidoacetonchlorhydrates keine nennenswerthen Mengen von Dimethylpyrazin erhielten, so suchten sie den bei der Reaction auftretenden Wasserstoff zu fixiren. Hierzu eignen sich am besten neben anderen Oxydationsmitteln Kupfersulfat und Sublimat, die zweckmäfsig nach dem Zusatz der Lauge hinzugefügt werden. Es wurden auf diese Weise direct aus der zinnhaltigen Reductionsflüssigkeit des Isonitrosoketons nach Zusatz von Kalilauge und Sublimat durch Destillation mit Wasserdampf 60 Proc. der theoretischen

Menge an *Dimethylpyrazin* erhalten, das im Destillat mit Sublimat in Form der Verbindung $C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$ gefällt wurde. Durch Destillation des Quecksilbersalzes mit Lauge wurde die freie Base abgeschieden, die in allen ihren Eigenschaften mit dem von Stöhr dargestellten Dimethylpyrazin übereinstimmte, mit Ausnahme der Reaction der wässerigen Lösung gegen Lackmus und Methylorange, die neutral war. Den Verfassern ist es auch gelungen, das Pyrazin selbst darzustellen aus dem Amidoaldehydchlorhydrat nach Zusatz von Lauge und Sublimat. Das Präparat schmolz bei 52 bis 53° und erwies sich identisch mit dem von Wolff dargestellten Pyrazin. II. *Amidopropylmethylketon* (3-Amino-2-pentanon), $CH_3 . CO . CH . NH_2 . C_2H_5$, wurde aus dem Isonitrosopropylmethylketon durch Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung in Form seines Chlorhydrates erhalten, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 150 bis 151° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Das Salz, welches sich in Wasser und heifsem Alkohol leicht auflöst, giebt in wässeriger Lösung mit Natriumpikrat, Platin- und Goldchlorid keine Fällung und reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. In alkoholischer Lösung läfst sich dagegen mit Platinchlorid ein *Chloroplatinat* fällen, das bei 184° unter Schwärzung aufschäumt. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Chlorhydrats scheidet sich auf Zusatz von Kalilauge ein Oel ab, das aber alsbald krystallinisch erstarrt. Wird die mit Alkali versetzte Lösung des Chlorhydrats mit Wasserdampf destillirt, so geht die Base über, die durch Eindampfen mit Salzsäure wieder in das Chlorhydrat zurückverwandelt werden kann. Ueber das Verhalten des Amidopropylmethylketons bei der Destillation und über die Umwandlung desselben in Dimethyldiäthylpyrazin stellen die Verfasser weitere Mittheilung in Aussicht. *K.*

Cyansäuren.

T. Klobb. Nouvelles synthèses au moyen de l'éther cyanacétique.

T. Klobb. Dérivés phénylcyanacétiques.

T. Klobb. Éthers acétonylcyanacétiques [1]. — Die Abhandlungen enthalten eine Zusammenstellung der vom Verfasser früher veröffentlichen Untersuchungen über die Cyanessigäther und ihre Derivate [2]. *Ht.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **10**, 145—214. — [2]) Compt. rend. **119**, 161; **121**, 461; Bull. soc. chim. [3] **15**, 133, 773, 1008.

H. Fleischhauer. Ueber die Condensation von Estern und Nitrilen mittelst Natriumäthylats [1]). — Wenn eine Mischung gleicher Moleküle Oxalsäureäthylester und Methylcyanid in absolut ätherischer Lösung mit trockenem Natriumäthylat versetzt wird, so erwärmt sich dieselbe von selbst. Nach der freiwilligen Abkühlung wird die Reaction durch kurzes Erwärmen auf 40° und eintägiges Stehen der Mischung zu Ende geführt, wobei sich ein Krystallkuchen von *Natriumcyanbrenztraubensäureester*, $NC.CH:C(ONa).CO_2C_2H_5$, ausscheidet. Die entsprechende *Silberverbindung*, $AgC_6H_6NO_3$, ist ein gelblichweifser Niederschlag. Den Cyanbrenztraubensäureester selbst in unzersetztem Zustande aus seiner Natriumverbindung frei zu machen, gelang nicht. Wird die Natriumverbindung in wässeriger Lösung mit chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin versetzt, so krystallisirt in einigen Tagen, jedoch mit schlechter Ausbeute, das *Oxim*, $NC.CH_2.C(NOH).CO_2C_2H_5$, in grofsen Blättern oder Prismen aus. Es schmilzt bei 104°, löst sich nicht in Aether oder kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. In ammoniakalischer Lösung giebt das Oxim mit Silbernitratlösung einen gelblichweifsen Niederschlag, der in der Hitze detonirt. Beim Erhitzen des Oxims mit Salzsäure im geschlossenen Rohre entstehen Kohlensäure und Ammoniak; andere Zersetzungsproducte [2]) konnten nicht nachgewiesen werden. Wird das Oxim mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so entsteht sein *Acetylderivat*, $(C_6H_7NO_2):N.O.C_2H_3O$, farblose Prismen vom Schmelzp. 146°, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wenn der Natriumcyanbrenztraubensäureester in wässeriger Lösung mit chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin versetzt wird, so scheidet sich zunächst als Zersetzungsproduct oxalsaures Phenylhydrazin aus; später krystallisirt das *Hydrazon*, $NC.CH_2.C(N_2H.C_6H_5)CO_2C_2H_5$. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol erhält man dieses theils in kleinen, weifsen Prismen, theils in grofsen, wasserhellen Krystallen. Es erweicht über 90°, schmilzt unzersetzt bei 102 bis 103°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Petroleumäther. Das Hydrazon löst sich leicht in Essigsäureanhydrid; wird diese Lösung im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht kein Acetylderivat, sondern eine mit dem Hydrazon *isomere Verbindung*, welche sich als langfaserige krystallinische Masse vom Schmelzp. 128° ausscheidet. Mit Diazo-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 375—393. Vorläufige Mittheilung: JB. f. 1891, S. 1619; J. pr. Chem. [2] 44, 571. — [2]) Auf Essigsäure scheint nicht geprüft worden zu sein.

benzolchlorid giebt der Natriumcyanbrenztraubensäureester den *Benzolazocyanbrenztraubensäureester*, $C_6H_5N:N.CH(CN).CO.CO_2C_2H_5$, welcher aus heifsem verdünntem Alkohol in kurzen, gelbrothen Prismen krystallisirt. Er schmilzt unter Zersetzung bei 149°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Von freien und kohlensauren Alkalien wird er sehr leicht gelöst; die Lösungen färben die Haut gelb; durch Säuren wird der Benzolazoester wieder abgeschieden. — Versuche, Aethylcyanid, Propylcyanid, Isoamylcyanid oder Cyanessigester mit Oxalsäureester zu condensiren, waren ohne Erfolg; ebenso wenig konnte Oxalsäureester mit 2 Mol. Acetonitril in Verbindung gebracht werden. Die weit besser verlaufende Condensation mit Benzylcyanid ist bereits von Erlenmeyer jun.[1]) untersucht worden. — Bernsteinsäureester liefs sich mit Methylcyanid nicht condensiren; mit Benzylcyanid entstanden kleine Mengen von *Succinylodibenzylcyanid*, $C_4H_4O_2[CH(CN).C_6H_5]_2$, einer festen, weifsen, bei 156° schmelzenden Verbindung, welche in neutralen Lösungsmitteln und Sodalösung unlöslich, in Ammoniakwasser und Natronlauge löslich ist. Aus dimolekularem Acetonitril, $CH_3.C(NH).CH_2.CN$, und Oxalsäureester entsteht ein Condensationsproduct von der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$, sehr wahrscheinlich *β-Aethoxalylimidobutyronitril*, $CH_3.C(N.CO.CO_2C_2H_5).CH_2.CN$. Diese Verbindung krystallisirt aus wässerigem Alkohol in verfilzten, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 93°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Ligroin, in Wasser erst beim Kochen. Von Alkalien und von Salzsäure wird sie aufgenommen, reagirt aber nicht mit Essigsäureanhydrid. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht *Oxamidodiacetonitril*, $CH_3.C(N.CO.CONH_2).CH_2.CN$, ein weifses Pulver, das beim Erwärmen in Blättchen sublimirt und sich in Wasser und Alkohol nicht auflöst. Das *Silbersalz*, $CH_3.C(N.CO.CO_2Ag).CH_2.CN$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen. *O. H.*

Säureamide.

A. Verley. Ueber die Darstellung der Amide[2]). — Da bei der trockenen Destillation der Ammoniaksalze organischer Säuren ein Theil des Salzes sich in Ammoniak und freie Säure zersetzt, ehe die Abspaltung von Wasser beginnt, und hierdurch die Aus-

[1]) JB. f. 1889, S. 1764. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 690—692.

beute an Amid beeinträchtigt wird, so bereitet der Verfasser die Amide durch trockene Destillation der Natrium- oder Kaliumsalze mit Chlorammonium oder den Hydrochloriden substituirter Ammoniake. Nach dieser Methode wurden Formamid, Acetamid, Mono- und Dimethylacetamid, sowie Succinimid dargestellt und 80 bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Das *Dimethylformamid*, $HCON(CH_3)_2$, ist eine schwach riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,968 bei 20° und dem Siedep. 155°. *O. H.*

Th. Seliwanow. Beitrag zur Kenntniſs der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren. II. Amide der unterbromigen Säure (Bromstickstoffe) [1]. — Das Acetbromamid, $CH_3.CO.NHBr$, von A. W. Hofmann [2]) nennt der Verfasser *Bromylacetamid* und betrachtet es als acetylirtes Amid der unterbromigen Säure. Dargestellt wird es am besten aus Quecksilberacetamid und Brom, welche man in berechneter Menge neben einander unter eine Glasglocke stellt. Nach beendigter Reaction wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur eingedampft. Durch Wasser wird das Bromylacetamid in Acetamid und unterbromige Säure, $HOBr$, zersetzt. Die Lösung bleicht Farbstoffe, oxydirt Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefel, Wasserstoffsäuren, Jod etc. und bromirt viele Verbindungen, z. B. Acetanilid zu Bromacetanilid. Wird die Lösung des Bromylacetamids bei niedrigem Druck destillirt, so enthält das Destillat viel unterbromige Säure und nur wenig freies Brom. 1 Mol. Bromylacetamid scheidet aus einer mit Essigsäure angesäuerten Jodkaliumlösung 2 At. Jod aus; 1 Mol. *Dibromylacetamid* aber scheidet 4 At. Jod aus, entsprechend 2 Mol. unterbromiger Säure. Eine wässerige Lösung von Bromylacetamid giebt mit einer ebensolchen von Dipropylamin ein braunrothes Oel von *Bromyldipropylamid*, $(C_3H_7)_2NBr$. Diese Verbindung und andere ähnliche sollen später genauer beschrieben werden. Aus Bromylacetamid und Succinimid entsteht *Bromylsuccinimid*, $C_2H_4(CO)_2NBr$, das bei 161 bis 162° schmilzt, sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Aceton, Essigäther und Essigsäureanhydrid löst. Es kann aus Succinimid auch mit unterbromiger Säure oder Brom und Natronlauge erhalten werden. Imidokohlensäureester giebt in wässeriger Lösung mit Bromylacetamid Krystallnadeln von *Bromylimidokohlensäureäthylester*, $BrN:C(OC_2H_5)_2$. Amylamin oder seine Salze geben mit Bromylacetamid das *Dibromylamylamid*, $C_5H_{11}NBr_2$,

[1]) Ber. 26, 423—426. — [2]) JB. f. 1882, S. 804.

ein rothbraunes, stark riechendes Oel, unlöslich in Wasser, aber sich damit allmählich zersetzend. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; jedoch treten bei der Destillation Bromdämpfe auf. Aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium macht 1 Mol. Dibromylamid 4 At. Jod frei [1]. — III. Amide der unterjodigen Säure (organische Jodstickstoffe) [2]. Bunge's [3]) Jodsuccinimid nennt der Verfasser *Jodylsuccinimid* und bereitet es durch Behandlung von Quecksilbersuccinimid mit einer trockenen Lösung von Jod in Essigäther. Die wässerige Lösung der Verbindung zeigt die Reactionen der wenig bekannten unterjodigen Säure [4]. Sie wirkt bleichend, jodirt Acetanilid zu $C_6H_4J.NH.COCH_3$, entwickelt Sauerstoff aus Baryumhyperoxyd und macht aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung auf 1 Mol. des Amids 2 At. Jod frei. Beim Erwärmen der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Jodylsuccinimids entstehen soviel freies Jod und Jodsäure, als der Gleichung $5HOJ = 4J + HJO_3 + 2H_2O$ entspricht. Eine Lösung des Jodylsuccinimids in Natronlauge liefert mit Alkohol Jodoform und scheidet aus einer neutralen Jodkaliumlösung Jod aus. Die Zersetzung des Jodylsuccinimids durch Wasser in Succinimid und unterjodige Säure ist eine umkehrbare Reaction; denn bei einem genügenden Zusatz von Succinimid kann die Lösung der Jodverbindung gekocht werden, ohne dafs Zersetzung eintritt. — *Jodylacetamid*, $CH_3.CO.NHJ$, aus Quecksilberacetamid und einer Lösung von Jod in Essigäther erhalten, bildet weifse Nadeln, welche sich am Lichte zersetzen. Durch wenig Wasser wird die Verbindung schon bei 0° unter Ausscheidung von Jod zersetzt. Schüttelt man aber die Krystalle mit einer grofsen Menge Wasser, so erhält man eine farblose Lösung, woraus folgt, dafs in sehr verdünnten Lösungen die freie unterjodige Säure existenzfähig ist. — Von bereits bekannten Verbindungen gehören zu den Amiden der unterjodigen Säure noch die organischen Jodstickstoffe von Raschig [5], sowie das *Jodisoformanilid*, $C_6H_5.NJ(COH)$, von Comstock und Kleeberg [6]. Endlich wird auf das analoge Verhalten der von Otto und Tröger [7] untersuchten Jodanhydride aromatischer Sulfonsäuren verwiesen. *O. H.*

Moureu. Acrylamid (propène-amide) [8]. — Das Acrylamid wird durch Sättigen einer Lösung von Acrylchlorid in Benzol

---

[1]) Vgl. auch Berg, diesen JB., S. 914. — [2]) Ber. **26**, 985—989. — [3]) JB. f. 1869, S. 604. — [4]) Vgl. JB. f. 1861, S. 131, 143; f. 1862, S. 65, 67; f. 1866, S. 531; f. 1877, S. 109; f. 1882, S. 271; f. 1888, S. 469. — [5]) JB. f. 1885, S. 774. — [6]) JB. f. 1890, S. 962. — [7]) Ber. **24**, 478; **26**, 154. — [8]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 417—419.

gewonnen; zum Gelingen der Operation ist starke Abkühlung nöthig. Das Präparat scheidet sich in Krystallblättchen vom Schmelzp. 84 bis 85° ab. *v. Lb.*

Moureu. Sur quelques acrylamides substitués[1]. — Das *Methylamid der Acrylsäure* ist eine farblose Flüssigkeit, welche im Vacuum destillirbar ist und wie Acetamid riecht. Ihm völlig ähnlich ist das *Aethylacrylamid*. Das Phenylacrylamid ist ein weifser, gut krystallisirender Körper vom Schmelzp. 104 bis 105°. Es ist in heifsem Wasser, Chloroform und Alkohol löslich und wenig löslich in Benzol. Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln giebt es kein Chinolin. Das p-Toluylacrylamid schmilzt bei 141°, das o-Toluylacrylamid bei 109 bis 110°, das Methylphenylacrylamid schmilzt bei 76 bis 77,5°, das Oxyphenylacrylamid bei 123 bis 124°. *v. Lb.*

J. Abel und Archibald Muirhead. Ueber das Vorkommen der Carbaminsäure im Menschen- und Hundeharn nach reichlichem Genufs von Kalkhydrat[2]. — Nach reichlicher Fütterung mit Kalkmilch nimmt der Hundeharn eine stark alkalische Reaction an. Schon in der Blase bilden sich Tripelphosphatkrystalle aus, sehr oft läfst sich in ihm ein Sediment von kohlensaurem Kalk nachweisen. Der Harn enthält carbaminsauren Kalk in Lösung. Durch Drechsel's Verfahren läfst sich aus solchem Harn carbaminsaurer Kalk darstellen. Der Menschenharn verhält sich nach Kalkeinfuhr wie der Hundeharn. Der Organismus bedient sich des leicht löslichen Kalksalzes der Carbaminsäure, um Kalk wieder auszuscheiden. *Wr.*

Hugo Erdmann. Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats[3]. — Der Aufsatz wendet sich gegen ein in der Pharmaceutischen Zeitung[4] veröffentlichtes Verfahren zur Darstellung von Kaliumcyanat, das als eine Abschrift des Gattermann'schen Verfahrens bezeichnet wird, und welch letzteres für ungeeignet erklärt wird. In Anlehnung an das Verfahren von Bell benutzt Erdmann zur Extraction der mit vieler Sorgfalt dargestellten Chromatschmelze ein Gemisch von 9 Thln. 80proc. Alkohol und 1 Thl. Methylalkohol. Man decantirt in ein mit Eis gekühltes Becherglas und kühlt Rückstand und Lösung. Das Kaliumcyanat krystallisirt weifs aus. Diese kalte Extraction wird mehrere Male wiederholt. Ausbeute 33 g von 180 g angewandtem Ferrocyankalium. Wollte man den Alkohol ab-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 419—424. — [2]) Arch. f. exp. Path. 31, 15—29. — [3]) Ber. 26, 2438—2443. — [4]) Vgl. folgendes Referat.

destilliren, würde sich das Cyanat ziemlich vollständig zersetzen. Das Ausgangsmaterial mufs vollkommen wasserfrei sein und die Operation sehr rasch ausgeführt werden. Aus den Mutterlaugen läfst sich durch Zusatz von Ammonsulfat und heifsem Wasser und Abdestilliren des Spiritus Harnstoff gewinnen. *Ldt.*

X. Darstellung von cyansaurem Kalium [1]). — Geschieht durch Oxydation von Ferrocyankalium mittelst Kaliumbichromat. 1 kg fein gepulvertes Ferrocyankalium wird mit 750 g Kaliumbichromat innig gemischt. Beide Theile müssen ganz trocken sein. Das Gemisch wird dann in Portionen von 5 bis 10 g in einer eisernen Schale über dem Bunsenbrenner nicht ganz zum Glühen erhitzt. Die Masse erglimmt und wird schwarz. Die Masse darf nicht schmelzen. Nach dem Erkalten wird zerkleinert und mit 80 proc. Alkohol ausgekocht. Der Auszug setzt beim Erkalten das Cyanat vollkommen weifs ab. *Ldt.*

J. H. Gladstone. On the Reactions of Ferric-Salts with Sulfocyanides [2]). H. M. Vernon. Dasselbe [3]). — Auseinandersetzungen über die Versuche und die daraus gezogenen Schlüsse, welche Vernon angestellt hat über die Reaction zwischen Ferrisalzen und Sulfocyaniden und die in den Chem. News **66**, 178 veröffentlicht sind. Gladstone legt dieselben aus als weitere Stützpunkte seiner in den Phil. Trans. 1855 veröffentlichten Arbeit „Ueber die Umstände, welche die Wirkung der chemischen Affinität beeinflussen". *Ldt.*

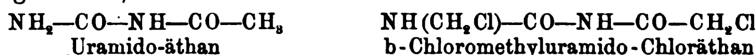
L. Maquenne. Nomenclature des composés uréiques [4]). — An Stelle der vom Genfer Congresse für Harnstoffderivate acceptirten Nomenclatur schlägt Maquenne eine einfachere vor. Harnstoffderivate stehen den Ammoniakderivaten, den Aminen und Iminen nahe und werden, analog den ersteren, Uramine, Uramide, Urimine, Urimide genannt. Die vorgeschlagene Nomenclatur basirt auf dieser Annahme und besteht in folgenden fünf Regeln, welche sich auf Paragraph 37 und 37 b der Genfer Beschlüsse beziehen. I. Man bezeichnet die zwei Stickstoffe des Harnstoffs in seinen Verbindungen mit den Buchstaben *a* und *b*; mit *a* bezeichnet man denjenigen Stickstoff, welcher entweder mit einer längeren Kette oder mit einer C-gruppe von höherem Molekulargewichte, oder von solcher mit gröfserer Zahl der Substitutionen in Verbindung steht. Diese Symbole dienen zur Bezeichnung der Stellung der substituirten Radicale im Harn-

[1]) Chemikerzeit. **17**, Rep. 143; Pharm. Zeitg. **38**, 292. — [2]) Chem. News **67**, 1—3. — [3]) Daselbst **66**, 177. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 907—914.

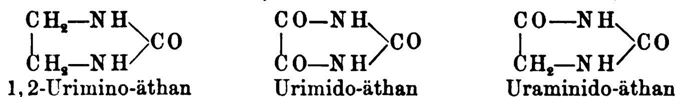
stoffmoleküle. Die früher gebrauchten Ausdrücke *symmetrisch* und *asymmetrisch* werden verworfen. II. Bezüglich der Alkoholderivate des Harnstoffs wird die frühere Nomenclatur beibehalten. In den zusammengesetzten Harnstoffderivaten wird die Function der Alkylharnstoffe durch das Wort *uramino* ausgedrückt, z. B.:



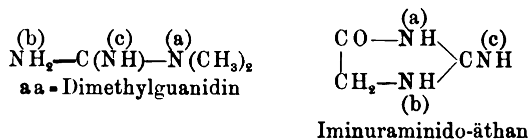
III. Harnstoffderivate mit offener Kette werden *Uramide* genannt, in den analogen Fällen wie in II. wird der Vorsatz *Uramido* angewendet, z. B.:

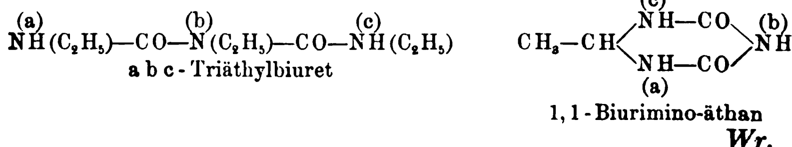


IV. Die Harnstoffderivate mit einer geschlossenen Kette, deren zwei Stickstoffatome mit Kohlenstoffgruppen verbunden sind, unter welchen kein CO vorkommt, werden *Urimine* genannt; wenn die Kette mit zwei Carbonylgruppen geschlossen wird, so werden sie *Urimide* genannt; man bezeichnet schliefslich mit dem Namen *Uraminide* solche Derivate, in welchen ein Stickstoffatom mit einem Carbonyl-, ein anderes mit einem Methylrest verbunden ist. Bei der Nomenclatur dieser Verbindungen drückt man ihre Function durch die Worte *urimino*, *urimido* und *uraminido* aus, z. B.:



V. Derivate des Guanidins oder die *Iminharnstoffe* und diejenigen des Biurets oder die *Uramido-amido-methane* stehen unter denselben Regeln. Den betreffenden Bezeichnungen sollen nur die Worte *imino* oder *bi* vorausgehen. Drei Stickstoffatome des Guanidins oder des Biurets werden mit den Buchstaben *a*, *b* und *c* bezeichnet, wie dies folgende Beispiele veranschaulichen:



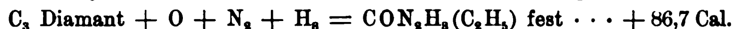


Wr.

C. Matignon. Untersuchungen über die Harnstoffderivate der Säuren mit 1 und 2 Kohlenstoffatomen [1]). — Matignon hat eine Reihe thermochemischer Untersuchungen mit den Harnstoffderivaten vorgenommen. 1. *Harnstoff*, *Aethylharnstoff*, *Sulfoharnstoff* und *Guanidin*. Bei der Neutralisation des Harnstoffs mit Salpetersäure ist die Neutralisationswärme sehr klein, sie wird unmefsbar klein, wenn man eine Verdünnung von $^1/_{24}$ Mol. hat. Salpetersaurer Harnstoff ist dann vollständig dissociirt. Bei der Anwendung von $^1/_8$ Mol. pro Liter entsteht die Neutralisationswärme + 0,13 Cal. Die Lösungswärmen des Harnstoffs und des festen Salpetersäuremonohydrats erlauben folgende Gleichung aufzustellen:


$$HNO_3 \text{ fest} + CON_2H_4 \text{ fest} = HNO_3 . CON_2H_4 \text{ fest} \cdots + 13{,}8 \text{ Cal.}$$

Für Aethylharnstoff haben wir folgende Gleichung:


$$C_3 \text{ Diamant} + O + N_2 + H_8 = CON_2H_3(C_2H_5) \text{ fest} \cdots + 86{,}7 \text{ Cal.}$$

Für die Bildung des Aethylharnstoffs aus Alkohol und Harnstoff haben wir folgende Gleichung:


$$C_2H_5OH \text{ flüssig} + CON_2H_4 \text{ fest} = CON_2H_3(C_2H_5) \text{ fest} + H_2O \text{ flüssig} \cdots + 3{,}8 \text{ Cal.}$$

Für Sulfoharnstoff bei der Verbrennung


$$CSN_2H_4 + H_2O_2 = CO_2 + H_2SO_4 \text{ gelöst} + H_2O \text{ flüssig} + N_2 + 342{,}8 \text{ Cal.}$$

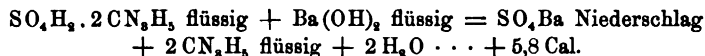
Für Sulfoharnstoff bei der Neutralisation


$$HNO_3 \text{ fest} + CSN_2H_4 \text{ fest} = HNO_3 . CSN_2H_4 \text{ fest} \cdots + 9{,}8 \text{ Cal.}$$

Bei der Umwandlung des Ammoniumsulfocyanats bilden sich + 2,1 Cal. — Für die Bildung des salpetersauren Guanidins


$$C \text{ Diamant} + O_3 + H_6 + N_4 = NO_3H . CN_3H_5 \text{ fest} \cdots + 93{,}5 \text{ Cal.}$$

Bei der Zersetzung des schwefelsauren Guanidins mit Barymhydrat erhält man

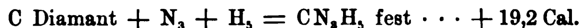

$$SO_4H_2 . 2\,CN_3H_5 \text{ flüssig} + Ba(OH)_2 \text{ flüssig} = SO_4Ba \text{ Niederschlag} + 2\,CN_3H_5 \text{ flüssig} + 2\,H_2O \cdots + 5{,}8 \text{ Cal.}$$

Für Guanidin bei der Neutralisation erhält man


$$NO_3H \text{ flüssig} + CN_3H_5 \text{ flüssig} = NO_3H . CN_3H_5 \text{ flüssig} \cdots + 14{,}15 \text{ Cal.}$$


$$NO_3H \text{ fest} + CN_3H_5 \text{ fest} = NO_3H . CN_3H_5 \text{ fest} \cdots + 32{,}10 \text{ Cal.}$$

Daraus folgt die thermische Gleichung der Bildung des festen Guanidins


$$C \text{ Diamant} + N_3 + H_5 = CN_3H_5 \text{ fest} \cdots + 19{,}2 \text{ Cal.}$$

2. *Ureïde der normalen Säuren. Formylharnstoff.* Für die Bildung des festen Formylharnstoffs erhält man folgende Gleichung:


$$C_2 + O_2 + N_2 + H_4 = C_2O_2N_2H_4 \text{ fest} \cdots + 119{,}3 \text{ Cal.}$$

---

[1]) Ann. chim. phys. 38, 70—125.

Die Bildungswärme des Formylharnstoffs im gelösten Zustande beträgt 112,1 Cal. *Acetylharnstoff.* Man erhält folgende thermische Gleichung für die Bildung des Acetylharnstoffs



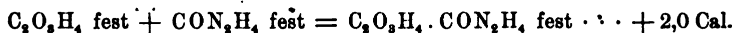
$$C_3 + O_2 + N_2 + H_6 = C_3O_2N_2H_6 \text{ fest} \cdots + 129 \text{ Cal.}$$

3. *Ureïde der einbasischen und mehratomigen Säuren mit zwei Kohlenstoffatomen. Glycolylharnstoff* oder *Hydantoin.* Bei der Bildung aus den Elementen entstehen + 109 Cal. Bei der Bildung aus Glycolsäure und Harnstoff



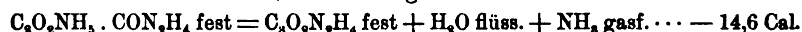
$$C_2H_4O_3 + CON_2H_4 = C_3O_2N_2H_4 + 2\,H_2O \cdots + 5{,}6 \text{ Cal.}$$

Es wurde *glycolsaurer Harnstoff* dargestellt und seine thermischen Constanten bestimmt. Für die Bildungswärme aus festen Componenten erhält man



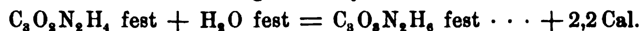
$$C_2O_3H_4 \text{ fest} + CON_2H_4 \text{ fest} = C_2O_3H_4 . CON_2H_4 \text{ fest} \cdots + 2{,}0 \text{ Cal.}$$

Matignon hat ebenfalls den *amidoessigsauren Harnstoff* erhalten. Bei dem Zerfall dieses Salzes ergiebt sich:



$$C_2O_2NH_5 . CON_2H_4 \text{ fest} = C_3O_2N_2H_4 \text{ fest} + H_2O \text{ flüss.} + NH_3 \text{ gasf.} \cdots - 14{,}6 \text{ Cal.}$$

Hydantoinsäure. Bei der Bildung aus den Elementen entstehen 181,6 Cal. Bei der Bildung aus Hydantoin



$$C_3O_2N_2H_4 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} = C_3O_3N_2H_6 \text{ fest} \cdots + 2{,}2 \text{ Cal.}$$

Allantoin. Bei der Bildung aus den Elementen entstehen + 170,4 Cal. Bei der Lösung in Wasser ergiebt sich — 7,5 Cal. Die basische Function des Allantoins ist geringer als bei Phenol. *Methylallantoin.* Die Differenz seiner Verbrennungswärme und derjenigen des Allantoins, 566,9 — 413,8 = 153,1, ist für die Methylderivate charakteristisch. 4. *Ureïde der Oxalsäure. Parabansäure.* Bildungswärme aus den Elementen + 139,2 Cal. für die feste Säure und + 134,1 für die flüssige Säure. *Oxalursäure.* Verbrennungswärme bei constantem Volumen + 208,8 Cal. *Oxaminsäure.* Bildungswärme aus den Elementen + 163,3 Cal. *Dimethylparabansäure.* Bildungswärme aus den Elementen + 139,9 Cal.

Wr.

C. Matignon. Allgemeine Resultate der thermochemischen Untersuchung der Ureïde [1]. — C. Matignon gelangte bei seiner Untersuchung der Ureïde und ihres thermochemischen Verhaltens zu folgenden Resultaten und Schlufsfolgerungen: Er bestimmte die thermischen Constanten (Bildungs- und Lösungswärme) der hauptsächlichsten Ureïde, einiger Sulfoureïde, sowie auch einer Anzahl zur Bildung der Ureïde nöthigen Grundstoffe. Er stellte eine Anzahl neuer Salze des Harnstoffs dar, so das Acetat,

[1] Ann. chim. phys. [6] 28, 498—528.

Glycolat, Amidoacetat und das saure Malonat, welche alle gut krystallisiren, aber kein Krystallwasser enthalten. Er wies die Möglichkeit der Darstellung des Formylharnstoffs aus Ameisensäure und Harnstoff in der Kälte nach, und fand die Temperatur- und Druckverhältnisse, unter welchen die Parabansäure theilweise durch Wasser in ihre Componenten zerlegt wird. Die Untersuchung der Einwirkung von Kali in steigender Menge auf Oxalsäure, Parabansäure und Dimethylparabansäure führte zu der vollständigen Spaltung dieser Ureïde in Harnstoff, bezw. Dimethylharnstoff und Oxalsäure binnen wenigen Minuten und damit zur Aufklärung des Zersetzungsmechanismus dieser Körper. Ferner gelang ihm die Darstellung von Metallderivaten des Formyl- und Acetylharnstoffs mit zwei Substituenten im ersteren und drei Substituenten im letzteren Falle. Er wies nach, dafs der von Finck als Zwischenproduct bei der Darstellung von Barbitursäure erhaltene Körper *oxalylmalonsaures Diureïd*, $C_7O_5N_4H_4$, ist. Die *Thionursäure* erhielt er im gut krystallisirten Zustande und stellte die mono- und bibasischen Alkalisalze derselben dar. Er wies nach, dafs es nur zwei *Alloxane* giebt, das wasserfreie Alloxan und das mit 3 Mol. Wasser. Durch directe Darstellung der *Hydurilsäure*, ausgehend von der Barbitursäure und Dialursäure, wies er nach, dafs die Hydurilsäure sich in derselben Weise vom Malonylharnstoff ableitet, wie das Aethan vom Methan. Er fand, dafs das *Alloxantin* als das Dihydroxylderivat der Hydurilsäure aufzufassen ist, und dafs dasselbe keine 3, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Weiter fand er, dafs die *Desoxyamalinsäure* das Tetramethylderivat der Hydurilsäure ist und er stellte die bisher noch nicht dargestellten Kaliumsalze der Hydurilsäure dar. Für die *Purpursäure* wies er nach, dafs dieselbe als das Imid des Alloxantins aufzufassen ist. Er zeigte, dafs die *Harnsäure* im ersten Augenblick ihrer Fällung aus ihren alkalischen Lösungen stets ein Hydrat bildet, und dafs sie als ein trioxyacrylsaures Diureïd und nicht als ein Cyanuramil aufzufassen ist. Die *Isoharnsäure* und *Pseudoharnsäure* sind das Nitril und Amid ein und derselben Säure. Schliefslich suchte er die thermischen Constanten der Harnsäure und ihrer Oxydationsproducte zur Aufklärung einiger auf die Production der thierischen Wärme bezüglicher Gesichtspunkte heranzuziehen. Die von Matignon aus dem thermochemischen Verhalten der Ureïde gezogenen Schlufsfolgerungen lassen sich in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen: Die Einführung einer Methylgruppe in eine Verbindung scheint die positive Arbeit, welche nöthig ist,

um die Verbindung in Lösung zu bringen, zu verringern. Die Substituirung eines an Stickstoff gebundenen Alkoholradicals vergröfsert die Verbrennungswärme stärker, als die Substituirung desselben an Kohlenstoff gebundenen Radicals. Dieses Gesetz gilt allgemein für die festen, flüssigen und gasförmigen Verbindungen. Seine Anwendung auf die Amine führt zu folgendem Schlusse: Die primären Amine haben eine geringere Verbrennungswärme, als die mit ihnen isomeren secundären und tertiären Amine. Es führt weiter zum Begriff der Metameren, welche in ihrer Bildungswärme merkliche Differenzen zeigen können und ermöglicht in vielen Fällen die molekulare Wanderung nach dem Kohlenstoff der mit Stickstoff verbundenen Alkoholradicale. Die Untersuchung des Nitroguanidins ergab, dafs die Bildung der Nitroderivate auch weniger exothermisch ist, wenn die substituirte Nitrogruppe an Stickstoff gebunden ist, wonach die stärksten Explosivkörper unter den an Stickstoff gebundenen Nitroderivaten zu suchen wären. Zum Schlufs stellte Matignon noch die von ihm bestimmten Bildungswärmen der Ureïde, wie folgt, tabellarisch zusammen:

I. Bildungswärmen, ausgehend von den Elementen:

	fest Cal.	flüssig Cal.
Dimethylharnstoff, $CON_2H_2(CH_3)_2$	—	+ 75,6
Aethylharnstoff, $C_6N_2H_3(C_2H_5)$	+ 86,7	+ 84,4
Sulfoharnstoff, CSN_2H_4	+ 30,5	+ 25,2
Guanidin, CN_3H_5	+ 19,2	+ 20,4
Formylharnstoff, $C_2O_2N_2H_4$	+ 119,3	+ 112,1
Acetylharnstoff, $C_3O_2N_2H_6$	+ 129	+ 122,2
Hydantoin, $C_3O_2N_2H_4$	+ 109	+ 102,9
Hydantoinsäure, $C_3O_3N_2H_6$	+ 181,6	—
Allantoin, $C_4O_3N_4H_6$	+ 170,4	+ 162,9
Pyouril, $C_4O_3N_4H_5(CH_3)$	+ 180,6	—
Parabansäure, $C_3O_3N_2H_2$	+ 139,2	+ 134,1
Oxalursäure, $C_3O_4N_2H_4$	+ 213,2	—
Cholestrophan, $C_3O_3N_2(CH_3)_2$	+ 139,9	+ 133,3
Malonylharnstoff, $C_4O_3N_2H_4$	+ 161,8	—
Alloxan, $C_4O_5N_4H_5$	+ 238,7	+ 234,5
Alloxantin, $C_8O_8N_4H_6 . 2H_2O$	+ 514,7	+ 504,1
Amalinsäure, $C_8O_8N_4H_2(CH_3)_4$	+ 374	—
Hydurilsäure, $C_8O_6N_4H_6$	+ 302,9	—
Tetramethylhydurilsäure, $C_8O_6N_4H_2(CH_3)_4$	+ 292,8	—
Uramil, $C_3O_4N_4H_5$	+ 170,7	—

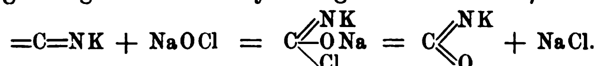
	fest Cal.	flüssig Cal.
Murexid, $C_8O_6N_5H_4(NH_4)$	+ 293,7	—
Thionursäure, $C_4O_6SN_3H_5$	+ 296,3	+ 285,6
Harnsäure, $C_5O_3N_4H_4$	+ 148,1	—
Isoharnsäure, $C_5O_3N_4H_4$	+ 150,1	—
Pseudoharnsäure, $C_5O_4N_4H_6$	+ 224,5	—
Theobromin, $C_5O_2N_4H_2(CH_3)_2$	+ 90,1	—
Caffeïn, $C_5O_2N_4H(CH_3)_3$	+ 83,4	+ 80,7
Sulfohydantoin, $C_3OSN_2H_4$	+ 58,9	—
Sulfohydantoinsäure, $C_3O_2SN_2H_6$	+ 132,4	—
Harnstoffacetat, $C_2O_2H_4 . CON_2H_4$	+ 201,3	—
Harnstoffoxalat, $C_2O_4H_2 . CON_2H_4$	+ 367,8	—
Harnstoffglycolat, $C_2O_3H_4 . CON_2H_4$	+ 243,4	—
Harnstoffamidoacetat, $C_2O_2N_5 . CON_2H_4$	+ 207,8	—
Saures Harnstoffmalonat, $C_3O_4H_4 . CON_2H_4$	+ 296,9	—
Harnstoffnitrat, $NO_3H . CON_2H_4$	+ 136,8	—
Sulfoharnstoffnitrat, $NO_3H . CSN_2H_4$	+ 82,5	—
Guanidinnitrat, $NO_3H . CN_3H_5$	+ 93,5	—
Ammoniumsulfocyanat, $CSN(NH_4)$	+ 28,4	+ 11,1
Oxaminsäure, $C_2O_3NH_3$	+ 163,3	+ 156,3
Tartronsäure, $C_3O_5H_4$	+ 165,8	+ 161,4
Mesoxalsäure, $C_3O_6H_4$	+ 292,7	—
Oxaminsaures Kalium, $C_2O_3NH_2K$	+ 225,1	—
Oxalursaures Kalium, $C_3O_3N_2H_3K$	+ 277,2	—
Oxalursaures Ammonium, $C_3O_3N_2H_3(NH_4)$	+ 249	—
Barbitursaures Kalium, $C_4O_3N_2H_3K$	226,2	—
Monokaliumsalz der Hydurilsäure, $C_8O_6N_4H_5K$	368,8	—
Dikaliumsalz der Hydurilsäure, $C_8O_6N_4H_4K_2$ 2 H_2O	635,8	—
Monokaliumsalz der Harnsäure, $C_5O_3N_4H_3K$	207	198,6
Dikaliumsalz der Harnsäure, $C_5O_3N_4H_2K_2$	256,2	—
Pseudoharnsaures Kalium, $C_5O_4N_4H_5K . H_2O$	361,5	—
Neutrales thionursaures Ammonium, $C_4O_6SN H_3(NH_4)_2 . H_2O$	438,3	—
Guanidinnitrat, $CN_3H_4(NO_2)$	22	—

II. Isomere Umwandlungen:

Flüssiger Dimethylharnstoff in flüssigen Aethylharnstoff	+ 8,8	—
Festes Ammoniumsulfocyanat in festen Sulfoharnstoff	+ 2,1	—
Feste Harnsäure in feste Isoharnsäure	+ 2	—

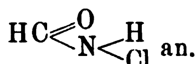
Wt.

A. Reychler. Sur un nouveau mode de préparation de l'urée [1]). — Das Cyankalium wird auf nassem Wege durch Natriumhypochlorit oxydirt; verarbeitet man dann die Lösung auf Harnstoff, so erhält man etwa 90 Proc. der theoretischen Ausbeute. Oxydirt man Formamid durch Natriumhypochlorit, so erhält man nur 37 Proc. der theoretischen Harnstoffausbeute. Der Verfasser ertheilt dem Cyankalium bei der Formulirung die Nef'sche, von dem ungesättigten Kohlenoxyd hergeleitete Formel, also



$$=C=NK + NaOCl = C\begin{matrix}{\scriptstyle /\!/NK}\\{\scriptstyle -ONa}\\{\scriptstyle \backslash Cl}\end{matrix} = C\begin{matrix}{\scriptstyle /\!/NK}\\{\scriptstyle \backslash\!\backslash O}\end{matrix} + NaCl.$$

Bei der Einwirkung auf Formamid nimmt er das Zwischenproduct



$HC\begin{matrix}\ll O\\ < N<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\end{matrix}$ an. *v. Lb.*

F. Chancel. Sur les propylurées [2]). — *Monopropylharnstoff*, $CO<\begin{matrix}NH(C_3H_7)\\NH_2\end{matrix}$, wurde nach zwei Methoden erhalten: 1. Aus Propylisocyanat und Ammoniak, und 2. aus Kaliumisocyanat und Monopropylaminsulfat. Die zweite Methode ist viel leichter ausführbar. Dieser Harnstoff giebt mit Oxalsäure und Salpetersäure Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Das Nitrat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. *Asymmetrischer Dipropylharnstoff*, $CO<\begin{matrix}N(C_3H_7)_2\\NH_2\end{matrix}$, wurde erhalten durch die Wirkung des Dipropylaminsulfats auf Kaliumisocyanat. Feine Nadeln, die bei 57° schmelzen und in Wasser und Alkohol löslich sind. Dieser Harnstoff giebt eine gesättigte Verbindung mit Oxalsäure, welche in Nadeln krystallisirt, sich in Wasser löst und sauer reagirt. Das Nitrat stellt einen nicht krystallisirbaren Syrup dar. *Symmetrischer Dipropylharnstoff*, $CO<\begin{matrix}NH(C_3H_7)\\NH(C_3H_7)\end{matrix}$, wurde schon von Hecht erhalten durch die Wirkung von Quecksilberoxyd auf Dipropylsulfoharnstoff [3]). Chancel erhielt diesen Körper durch die Wirkung von Propylisocyanat auf wässerige, ca. 30 proc. Lösung des Monopropylamins. Diese Darstellungsweise beweist, dafs hier der symmetrische Dipropylharnstoff erhalten wird. Er schmilzt bei 107° und siedet bei 255°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist aber in kaltem Wasser wenig löslich. *Wr.*

F. Chancel. Dipropylurée et dipropylsulfourée symétriques [4]). — *Dipropylharnstoff*, $CO=(NHC_3H_7)_2$, wurde unter der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 427—429. — [2]) Daselbst 9, 101—104. — [3]) Ber. 23, I, 285. — [4]) Compt. rend. 116, 62—63.

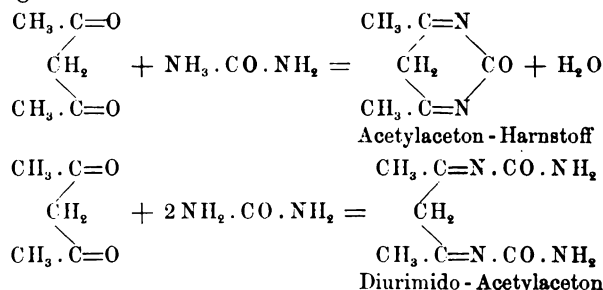
Wirkung von isocyansaurem Propyl auf das wässerige Monopropylamin erhalten. Er schmilzt bei 104°, siedet bei 255°, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Dieser Dipropylharnstoff, welcher eine symmetrische Constitution besitzt, scheint keine Verbindungen mit den Säuren zu geben. Ein asymmetrischer Dipropylharnstoff wurde schon früher vom Verfasser dargestellt [1]). — Ein symmetrischer *Dipropylsulfoharnstoff*, $CS=(NHC_3H_7)_2$, entsteht nach der Wirkung von 2 Mol. des Propylamins auf 1 Mol. des Schwefelkohlenstoffs und nach dem Erwärmen der erhaltenen Masse bei 100 bis 110°; er schmilzt bei 68°. *Wr.*

Aug. Schneegans [2]) berichtete über eine neue Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradicalen substituirten Harnstoffe, welche auf der directen Einwirkung der Bromide der tertiären Alkohole auf Harnstoff in Gegenwart von Bleioxydhydrat beruht. Die Reaction verläuft hierbei im Sinne der Gleichung: $Pb(OH)_2 + 2\,C(CH_3)_3Br + 2\,CO(NH_2)_2 = 2\,CO[-NHC(CH_3)_3, -NH_2] + PbBr_2 + 2\,H_2O$. So wurde der *Butylharnstoff mit tertiärem Butyl*, $CO[-NHC(CH_3)_3, -NH_2]$, in der Weise erhalten, dafs Trimethylcarbinol durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in der Kälte in das entsprechende, zwischen 71 und 73° siedende Bromid übergeführt, dieses in dem durch obige Gleichung angegebenen Verhältnisse mit einem innigen Gemisch von Harnstoff und Bleiweifs eine Stunde bis auf 110° erhitzt und das Reactionsproduct mit Aether extrahirt wurde. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten den Butylharnstoff in Gestalt von weifsen Klumpen. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt er in schönen Nadeln, welche bei 172° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, und in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich sind. 1 Thl. des Harnstoffs löst sich in 46,3 Thln. Wasser von 20°. Der auf dieselbe Weise durch Behandeln des Bromids des Dimethyläthylcarbinols mit Harnstoff und Bleiweifs dargestellte *Amylharnstoff mit tertiärem Amyl*, $CO[-NHC(CH_3)_2C_2H_5, -NH_2]$, krystallisirt nach Messungen von E. Stuber monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}7868:1:1{,}3592$; der Winkel $\beta = 68^\circ\,21'\,30''$. Beobachtete Formen sind: $a = \infty P \infty$ {100}; $c = 0P$ {001}; $m = \infty P$ {110}; $d = {}^1/_2 P \infty$ {$\bar{1}02$}; gemessene Winkel: $a:c = (100):(001) = 68^\circ 21' 30''$; $c:d = (001):(\bar{1}02) = 22^\circ 18'$; $c:m = (001):(110) = 79^\circ 2'$; $a:m = (100):(110) = 59^\circ 0'$;

[1]) Compt. rend. **115**, 242. — [2]) Arch. Pharm. **231**, 675.

$a:d = (100):(\bar{1}02) = 90^0 40'$. Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis. Eine ausgezeichnete Spaltbarkeit findet sich nach dem Orthopinakoid (*a*). Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist positiv. Der Amylharnstoff schmilzt bei 151 bis 152⁰ und ist in kaltem Wasser schwer löslich. 1 Thl. des Harnstoffs löst sich in 79 Thln. Wasser. Neben demselben entsteht in geringer Menge noch *Diamylharnstoff mit tertiärem Amyl*, $CO[NHC(CH_3)_2C_2H_5]_2$, welcher aus Weingeist in kleinen, unzersetzt flüchtigen, in Wasser unlöslichen Nadeln krystallisirt. Schliefslich wurde noch der *Heptylharnstoff mit tertiärem Heptyl*, $CO[-NHC(C_2H_5)_3, -NH_2]$, zwar nicht auf diesem Wege, sondern durch Ueberführen des Bromids des Triäthylcarbinols durch Behandeln mit cyansaurem Silber in das entsprechende Carbimid und Schütteln desselben mit einem Ueberschufs von wässerigem Ammoniak dargestellt. Er krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln, zersetzt sich schon beim Erhitzen über 150⁰ und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. 1 Thl. des Harnstoffs löst sich in 410 Thln. Wasser von 20⁰. Nach der hier beschriebenen Methode lassen sich nur die mit tertiären Alkoholen substituirten Harnstoffe darstellen. Die Halogenderivate der primären und secundären Alkohole reagiren unter den hier beschriebenen Bedingungen nicht auf Harnstoff. *Wt.*

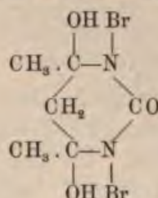
P. N. Evans. Condensationsproducte der β-Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff[1]). — 1. *Acetylaceton.* Mit Harnstoff wurden zwei Condensationsproducte nach den folgenden Gleichungen erhalten:



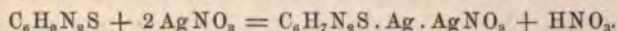
Mit Guanidin entsteht Acetylaceton-Guanidin. Mit Thioharnstoff entsteht Acetylaceton-Thioharnstoff und Dithiurimido-Acetylaceton. *Acetylaceton - Harnstoff.* Bei der Condensation von Acetylaceton

[1]) J. pr. Chem. **47**, 489—517.

mit Harnstoff unter Anwendung von HCl entsteht eine Verbindung von stark sauren Eigenschaften, sie ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aether, Benzol fast unlöslich, verkohlt beim Schmelzen. Es giebt ein Bromderivat von der Formel



Salzsaurer Acetylaceton-Harnstoff giebt, wenn er mit Diazobenzolchlorid und dann Natriumacetat behandelt wird, einen kräftigen rothen Farbstoff. Bei der Condensation des Acetylacetons mit dem Harnstoff mittelst Schwefelsäure entsteht eine Verbindung, $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$, die bei 209° schmilzt. Aus dieser Verbindung erhält man am bequemsten den freien Acetylaceton-Harnstoff. Acetylaceton-Harnstoff schmilzt bei circa 200°, er besitzt ausgesprochen basische und daneben schwach saure Eigenschaften. Die Silberverbindung, $C_6H_7N_2O.Ag$, wurde durch Behandlung der wässerigen Lösung von Acetylaceton-Harnstoff mit Silbernitratlösung und Ammoniakzusatz im Ueberschufs erhalten. Die Quecksilberverbindung, $C_6H_6N_2O.Hg$, wurde analog mit Quecksilberchlorid erhalten. *Diurimido-Acetylaceton* kann wie Acetylaceton-Harnstoff durch die Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäure auf gesättigte alkoholische Lösungen von Acetylaceton und Harnstoff erhalten werden. $C_7H_{12}N_4O_2.HCl$ schmilzt unvollkommen bei 180°. Bei der Condensation mittelst Schwefelsäure entsteht $C_7H_{12}N_4O_2.CH_4H_2O.H_2SO_4$, welches bei 142° schmilzt. Diurimido-Acetylaceton entsteht bei der Behandlung einer wässerigen Lösung des Sulfats mit Baryumcarbonat im Ueberschufs, es schmilzt bei 199°. *Acetylaceton-Thioharnstoff* entsteht nach der Gleichung: $C_5H_8O_2 + CS(NH_2)_2 = C_6H_8N_2S + 2H_2O$, bei der Condensation mittelst Salz- oder Schwefelsäure, wobei es als Chlorhydrat oder Sulfat erhalten wird. Acetylaceton-Thioharnstoff schmilzt bei 210°, ist in Wasser und Alkohol löslich und giebt Verbindungen mit verschiedenen Metallsalzen:



$$C_6H_8N_2S + 2AgNO_3 = C_6H_7N_2S.Ag.AgNO_3 + HNO_3.$$

Dithiourimido-Acetylaceton wurde frei nicht dargestellt, sein Chlorid, $C_7H_{12}N_4S_2.HCl$, welches bei 219° schmilzt, stellt feine, gelbe Schuppen dar. 2. *Benzoylaceton.* Eine Mischung von

Benzoylaceton mit Harnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt und entstanden dabei *Urimido-Benzoylaceton* und salzsaurer *Benzoylaceton-Harnstoff*, aus welchen die letztere Base gewonnen wird. Urimido-Benzoylaceton, $C_{11}H_{12}N_2O_2$, ist unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Salzsäure, wohl aber in Kalilauge, stellt winzige Schüppchen vom Schmelzp. 191° dar. Benzoylaceton-Harnstoff, $C_{11}H_{10}N_2O$, schmilzt bei 229°, ist in Alkohol und in wässerigem Ammoniak oder in Säuren löslich, unlöslich in Wasser. *Benzoylaceton-Guanidin*, $C_{11}H_{11}N_3$, schmilzt bei 173°. 3. *Phenacetylaceton.* Es gelang nicht, eine Reaction mit Harnstoff oder Thioharnstoff herbeizuführen. *Phenacetylaceton-Guanidin*, $C_{12}H_{13}N_3 + \frac{1}{2}H_2O$, schmilzt bei 108°. *Wr.*

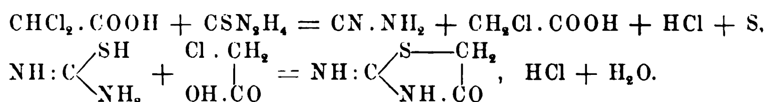
G. Schroeter und M. Lewinski. Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Carbaminsäureester[1]. — Durch Kochen von Urethan mit Thionylchlorid in einer Benzollösung entsteht *Allophansäureäthylester* nach folgender Gleichung:



$$2COOR.NH_2 + SOCl_2 = COOR.NHCONH_2 + HCl + SO_2 + ClR.$$

Aus Thionylchlorid und Carbaminsäureamylester entsteht *Allophansäureamylester.* Beim Erwärmen von Allophansäureester mit Thionylchlorid in Benzollösung im Druckrohr bei 140 bis 150° entsteht Cyanursäure. *Wr.*

Augustus E. Dixon. Ueber die Wirkung von Thioharnstoff auf einige Haloidderivate der Fettsäuren[2]. — Die Einwirkung von Mono- und Trichloressigsäure ist wohl bekannt. Dichloressigsäure bildet mit Thioharnstoff Thiohydantoinsäure und salzsaures *Thiohydantoin.* Folgende Gleichungen sollen die Bildung des letzteren erklären:



$$CHCl_2.COOH + CSN_2H_4 = CN.NH_2 + CH_2Cl.COOH + HCl + S,$$

$$NH:C\left\langle\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}Cl.CH_2\\|\\OH.CO\end{matrix} = NH:C\left\langle\begin{matrix}S—CH_2\\\quad\;|\\NH.CO\end{matrix}\right., \; HCl + H_2O.$$

α-Monobrompropionsäure wie auch α-Monochlorpropionsäure bilden mit Thioharnstoff *Methylthiohydantoin*, $NH{=}C\left\langle\begin{matrix}S—CH.CH_3\\\quad\;|\\NH.CO\end{matrix}\right.$, welches bei 205 bis 206° unter Zersetzung schmilzt. Aus dieser Verbindung entsteht unter Wirkung von Barytwasser *Methylthioglycolsäure*, beim Kochen mit Salzsäure entsteht wahrscheinlich β-Methyldioxythiazol. *Wr.*

---

[1]) Ber. 26, 2171—2174. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 815—821.

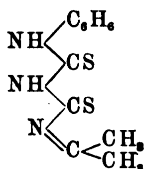
H. Salkowski. Zur Kenntnifs der Thioharnstoffe. II [1]). — In einer vorigen Mittheilung [2]) wurde angegeben, dafs beim Erhitzen von Methylaminrhodanat bis 185° keine krystallinische Ausscheidung der Harnstoffe entsteht. Durch Anwendung der Entschweflungsmittel erhält man aber leicht reichliche Mengen von Thioharnstoffen aus Methylamin- und aus Aethylaminrhodanat. Zur Verfolgung der verschiedenen Einflüsse auf die Bildung der Thioharnstoffe aus Rhodanaten wurden quantitative Bestimmungen des Thioharnstoffs vorgenommen. Zu diesem Zwecke hat sich die Fällung des Thioharnstoffs mit ammoniakalischer Silberlösung und Wägung des Schwefelsilbers als metallisches Silber, als eine sehr entsprechende Methode erwiesen. Aus den zahlreichen Analysen folgt ein allmähliches Ansteigen der Menge des Thioharnstoffs mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, sowie wesentlich gleiches Verhalten der Methyl- und Aethylverbindung. Bei der Temperatur von 150° fehlen an dem Product in Folge von Nebenreactionen schon fast 20 Proc. der angewendeten Substanz. Versuche über die unsymmetrischen, disubstituirten Thioharnstoffe wurden mit Dimethylamin und Diäthylamin ausgeführt. Aus diesen Versuchen, welche nach denselben Methoden wie die vorigen angestellt worden sind, ergab sich, dafs sich die Rhodanate der angewendeten secundären Amine in sehr viel geringerem Betrage umlagern als die der primären, und wiederum das des Diäthylamins in weit geringerer Menge als das des Dimethylamins, und dafs die Steigerung der Temperatur und der Dauer des Erhitzens keinen merklichen Einflufs ausübt. *Wr.*

Augustus E. Dixon. Desulphurisation of the Substituted Thioureas [3]). — Die monosubstituirten Thioharnstoffe werden durch Kochen mit alkalischer Lösung eines Bleisalzes entschwefelt. Die tri- und vermuthlich auch die tetrasubstituirten Thioharnstoffe werden nicht entschwefelt. Die eine oder zwei aromatische Gruppen enthaltenden disubstituirten Thioharnstoffe werden auch entschwefelt. Bei den Thioharnstoffen, die die Allylgruppe enthalten, treten die Unterschiede von den aromatischen Thioharnstoffen nicht so scharf hervor, wie bei den Alkyle enthaltenden Thioharnstoffen. *Symmetrischer Diisobutylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_4H_9)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Tafeln, die bei 87 bis 88° schmelzen. *Methylisobutylthioharnstoff*, rhombische, bei 77 bis 78° schmelzende Tafeln. *Aethylisobutyl-*

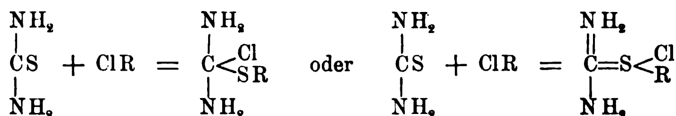
[1]) Ber. 26, 2497—2506. — [2]) Ber. 24, 2724. — [3]) Chem. Soc. J. 63, 318—328.

thioharnstoff, rhombische, bei 76,5 bis 77,5° schmelzende Krystalle. *Phenylisobutylthioharnstoff* schmilzt bei 81 bis 82°. *Di-(secund.)-butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_4H_9)_2$, schmilzt bei 108 bis 109°. *Methyl-(secund.)-butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(CH_3).C_4H_9$, schmilzt bei 79 bis 80°. *Aethyl-(secund.)-butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_2H_5).C_4H_9$, schmilzt bei 57 bis 58°. *Phenyl-(secund.)-butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_6H_5).C_4H_9$, schmilzt bei 100 bis 101°. *Diisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_5H_{11})_2$, schmilzt bei 72 bis 73°. *Methylisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(CH_3).C_5H_{11}$, schmilzt bei 75 bis 76°. *Aethylisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_2H_5).C_5H_{11}$, schmilzt bei 45 bis 46°. *Phenylisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_6H_5)C_5H_{11}$, schmilzt bei 101 bis 102°. *Wr.*

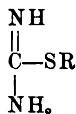
Ad. Claus. Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets [1]). — Das Resultat der Reaction von Aceton auf Phenyldithiobiuret stellte der Verfasser durch die Formel



dar, während die Formel von Fromm [2]) je zwei Sulfhydrilgruppen annimmt. Klaus bekämpft nun die Annahme, dafs durch die Bildung eines Thioäthers mit Benzylchlorid die Sulfhydrilgruppen bewiesen seien, indem er ausführt, dafs diese Reaction nach folgenden Schematen verlaufen kann:



indem dann Halogenwasserstoff abgespalten wird, so dafs man auf diesem Wege ohne die Annahme einer Tautomerie im Thioharnstoff zur Imidbindung des einen Stickstoffatoms bei dem Endproduct kommt, also zu der Formel

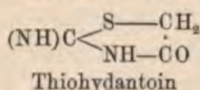


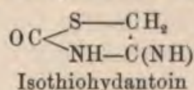
v. Lb.

[1]) J. pr. Chem. 47, 135—138. — [2]) Ber. 25, 1279.

W. J. Sell und T. H. Easterfield. Salts of a new Platinum-Sulphurea base [1]). — Verfasser haben Derivate der selbst nicht zugänglichen Base $Pt(CSN_2H_4)_4(OH)_2$ dargestellt, so das Chlorid, $Pt(CSN_2H_4)_4Cl_2$, durch Versetzen einer siedenden Lösung von Thioharnstoff in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von Platinchlorid. Das Sulfat, $Pt(CSN_2H_4)_4SO_4$, entsteht beim Fällen der wässerigen Lösung des Chlorids mit verdünnter Schwefelsäure. Das Pikrat, $Pt(CSN_2H_4)_4Pk_2$, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen, goldgelben Nadeln. *Rh.*

A. Miolati. Ueber Rhodanacetamid und Isothiohydantoin [2]). — Verfasser hat früher die sogenannte Rhodaninsäure aus Chloressigester und dithiocarbaminsaurem Ammoniak dargestellt [3]). Derselbe Körper entsteht auch aus Chloracetamid und Dithiocarbamat statt des erwarteten Imidothiothiazolidins. Verfasser vermuthete, dafs der als Lösungsmittel angewendete Alkohol das Amid in Ester übergeführt habe, fand jedoch, dafs aus Chloracetamid und Rhodankali in alkoholischer Lösung normal Rhodanacetamid, $CN.S.CH_2CONH_2$, entsteht, welches braunrothe, bei 112° schmelzende Prismen bildet. Durch Alkalien und Säuren wird das Rhodanacetamid angegriffen, aus den Lösungen in Säuren erhält man beim Abdampfen Diketothiazolidin, $CO\langle{}^{S-CH_2}_{NH-CO}$, Schmelzp. 128°. Läfst man die Lösung in mäfsig concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden in der Kälte stehen und extrahirt dann mit Aether, so erhält man aus dem Rhodanacetamid ein isomeres Imidoketothiazolidin, welches auch isomer ist mit Thiohydantoin und daher den Namen Isothiohydantoin erhält:


Thiohydantoin


Isothiohydantoin

Das Isothiohydantoin schmilzt bei 71° und wird durch längere Einwirkung von Säuren weiter in Diketothiazolidin und Ammoniak gespalten. Ein früher von Claësson als Rhodanacetamid angesprochener Körper, den dieser aus Rhodanessigester und Ammoniak erhielt [4]), hat sich als Thiohydantoin erwiesen; es entsteht auch, wenn Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Rhodanacetamid geleitet wird. *Schr.*

---

[1]) Chem. News 68, 223. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 90—95. — [3]) Ann. Chem. 262, 82. — [4]) Ber. 10, 1349.

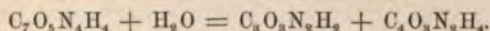
J. Guareschi. Ueber die Cyanacetylamine und neue Oxamsäuren [1]). — Cyanacetylamine, $RHN.COCH_2CN$ [2]), werden durch gesättigte Permanganatlösung schon in der Kälte leicht oxydirt, indem unter Abspaltung von Blausäure die Gruppe CH_2CN in $COOH$ verwandelt wird; es entstehen also auf diese Weise substituirte Oxamsäuren. Dieselben werden aus den oxydirten, alkalisch reagirenden Lösungen durch Säuren in Freiheit gesetzt und, falls es nöthig ist, mit Aether ausgeschüttelt und aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. Aus Dicyanacetyläthylendiamin entsteht *Aethylenoxamsäure*, $(CH_2NHCOCOOH)_2 + 2H_2O$, glänzende Prismen, welche ihr Krystallwasser bei 100° abgeben und dann bei 202 bis 205° schmelzen. Aethylenoxamsäureester wurde schon von Hofmann [3]) erhalten. Cyanacetylbenzylamin giebt *Benzyloxamsäure*, rechtwinkelige, dünne Lamellen vom Schmelzp. 128 bis 129°. Wird Cyanacetylpiperidin mit der gerade nöthigen Menge Permanganat oxydirt, so entsteht neben Oxamid hauptsächlich *Piperidyloxamsäure*; die Bildung von Oxamid unterbleibt und die Ausbeute an der genannten Säure steigt bis zu 70 Proc. des angewandten Cyanacetylpiperidins, wenn man einen geringen Ueberschufs an Permanganat anwendet und gelinde erwärmt. Die Säure ist bereits von Wallach und Lehmann [4]) beschrieben; statt des von diesen Forschern angegebenen Schmelzpunktes 128 bis 129° wurde 130 bis 131° beobachtet. Oxydirt man Cyanacetylpiperidin mit überschüssigem Permanganat in der Wärme, so entsteht *Oxalyl-δ-amidovaleriansäure*, welche man mittelst ihres Silbersalzes aus der oxydirten Lösung abscheidet. Die Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in glänzenden Prismen, welche bei 64° schmelzen, bei 90 bis 95° ihr Wasser verlieren und alsdann den Schmelzp. 119 bis 120° zeigen; sie bildet zwei Silbersalze, von denen das saure Salz aus heifsem Wasser in rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt, während das neutrale Salz ein in Wasser wenig lösliches, krystallinisches Pulver darstellt. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure fällt Eisenchlorid und Bleiacetat, nicht aber Chlorbaryum und Kupferacetat. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° giebt die Säure H_2O, CO_2 und CO ab, und es bleibt ein Rückstand, welcher basische Eigenschaften besitzt. Die Bildung der Oxalyl-δ-amidovaleriansäure zeigt, dafs sich das Oxalylpiperidin bei der Oxydation verhält

---

[1]) Ber. 26, Ref. 92—93, nach Atti d. R. Acc. d. Scienze de Torino, vol. 27. — [2]) Ber. 25, Ref. 326. — [3]) Ber. 5, 240. — [4]) Ann. Chem. 237, 247.

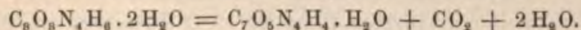
wie Benzoylpiperidin [1]). Im weiteren Verlaufe der vorliegenden Untersuchung werden die Cyanacetylverbindungen einiger secundärer Basen nach der früher beschriebenen Methode dargestellt und zu Oxamsäuren oxydirt. *Cyanacetylmethylanilin* entsteht bei 180° und krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Tafeln vom Schmelzp. 86 bis 87,5°. *Methylphenyloxamsäure* krystallisirt in Prismen mit $1 H_2O$, welche bei 82 bis 83,5°, wasserfrei bei 120° schmelzen; das in Wasser lösliche *Baryumsalz* bildet seideglänzende Nadeln. *Cyanacetyläthylanilin*, Prismen vom Schmelzp. 50 bis 51°, giebt *Aethylphenyloxamsäure*, welche mit $1 H_2O$ krystallisirt, Schmelzp. 60 bis 60,5°, für die wasserfreie Säure 94 bis 95°. *Cyanacetylphenylamin* bildet sich erst bei 220 bis 230°, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 153 bis 154°. *Diphenyloxamsäure* schiefst aus wässerigem Aether in Nadeln mit $1 H_2O$ an. Dieselben schmelzen wasserfrei bei 141,5°. Neben dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Cyanacetyldiphenylamin in untergeordneter Menge *unsymmetrisches Diphenyloxamid*, welches sich unmittelbar aus der noch alkalischen oxydirten Lösung nach kurzem Stehen abscheidet und aus Wasser in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170° krystallisirt. *Hr.*

C. Matignon. Sur une nouvelle diuréide oxalylmalonique [2]). — Nach Finck [3]) wird Barbitursäure auf folgende Weise dargestellt: Man löst Alloxantin in möglichst kleiner Menge Schwefelsäure. Nach einigen Stunden des Digerirens auf dem Wasserbade wird eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, in welcher nach Zusatz von Wasser ein gelblicher Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Parabansäure und Barbitursäure. Matignon hat diesen von Finck erhaltenen Niederschlag näher untersucht und gefunden, dafs er die Formel $C_7O_6N_4H_6$ besitzt. Nach Trocknen bei 105° verliert er ein Molekül Wasser. Folgende Gleichung erklärt die Entstehung der Barbitursäure aus dieser Substanz:



$$C_7O_5N_4H_4 + H_2O = C_3O_3N_2H_2 + C_4O_3N_2H_4.$$

Dieses neue Diureïd wird *Oxalylmalonyldiureïd* genannt. Es entsteht aus dem Alloxantin nach folgender Reaction:



$$C_8O_8N_4H_6 . 2 H_2O = C_7O_5N_4H_4 . H_2O + CO_2 + 2 H_2O.$$

Die Ausbeute ist gering, weil secundäre Reactionen eintreten. *Wr.*

---

[1]) Schotten, JB. f. 1888, S. 1043. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 169–171. — [3]) Ann. Chem. 132, 304.

Körner und A. Menozzi. Ueber ein Homologes des Asparagins und einige Derivate der Homoasparaginsäuren [1]). — Im Anschlufs an die Arbeiten der Verfasser [2]) über die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf Fumar- und Maleïnsäureester und von Wender [3]) und Sani über die analoge Reaction mit Acryl- und Crotonsäureester wurden die Ester der isomeren Pyrocitronensäuren zu je 15 g mit 45 ccm alkoholischem Ammoniak (von 11 bis 12 Vol.-Proc.) in geschlossenen Röhren mehrere Tage zwischen 105 und 110° erbitzt. 1. *Producte aus Citraconsäureester.* In den Röhren hatten sich erst nach mehrwöchentlicher Ruhe Krystalle abgesetzt, welche mit starkem Alkohol gewaschen und daraus umkrystallisirt wurden. Diese Verbindung ist das *Diamid* einer *isomeren Glutaminsäure*, $C_5H_{11}N_3O_2$. Sie krystallisirt aus Alkohol und aus Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 175°, verliert schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak und wird durch Kochen mit Barytwasser in eine *Homoasparaginsäure* und 2 Mol. Ammoniak gespalten. Der flüssige Röhreninhalt wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether gewaschen, dann concentrirt und der so erhaltene Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene *Homoasparagin*, $C_5H_{10}N_2O_3 + 2H_2O$, bildet grofse, durchsichtige, rhombische Tafeln, welche an der Luft schnell trübe werden durch Verlust von Krystallwasser, welches vollständig über Schwefelsäure entweicht. Die Krystalle gehören nach Artini zum trimetrischen System: $a : b : c = 0{,}695 : 1 : 2{,}414$. Beobachtete Formen: (001) (110) (111) (113). Winkel: (001) : (111) = 76° 42'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 67° 29'. Die Flächen (001) und (111) sind stets vorhanden und grofs; (113) meist sehr klein und etwas gerundet. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, schmeckt süfslich und ist optisch inactiv. Gegen Säuren und Basen verhält sich die Substanz wie Asparagin. Die warme, wässerige Lösung löst Kupfercarbonat unter Aufbrausen; die dunkelblaue Lösung giebt beim Erkalten kleine, azurblaue Krystalle des *Kupfersalzes*, $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu + 2H_2O$, welche bei 100 bis 135° das Krystallwasser verlieren und dabei grauviolett werden. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in warmem leichter löslich; Alkohol fällt seine wässerige Lösung. — 2. *Producte aus Mesaconsäureester.* Die nach langer Zeit in den Röhren abgesetzte kry-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 2, II, 368. — [2]) JB. f. 1887, S. 1534; f. 1889, S. 2602; f. 1890, S. 1580. — [3]) JB. f. 1889, S. 2604; f. 1890, S. 1548.

stallinische Substanz von der Formel $C_5H_8N_2O_2$ wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weifsen, aus glänzenden Nadeln bestehenden Warzen erhalten. Sie schmilzt bei 195° und ist als *Imid einer isomeren Glutaminsäure*, nicht als Mesaconamid anzusehen, weil sie beim Kochen mit Barytwasser nur 1 Mol. Ammoniak entwickelt. Die aus der Barytlösung durch genaue Ausfällung mit Schwefelsäure und Concentriren des Filtrats erhaltene *Säure* bildet glänzende, prismatische Krystalle von der Formel $C_5H_9NO_4 + H_2O$, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 166,5 bis 167° schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht in warmem, mäfsig in kaltem Wasser. Die Lösung ist optisch inactiv, jedoch scheiden sich aus ihr lauter hemiëdrische Krystalle mit theils rechts, theils links liegenden Flächen aus, welche mechanisch getrennt werden können und auch entsprechend rechts- und linksdrehende Lösungen geben. Die Säure besteht also aus zwei Stereoisomeren. Das Krystallsystem ist nach Artini trimetrisch mit unsymmetrischer Hemiëdrie: $a : b : c = 0{,}658 : 1 : 1{,}211$. Beobachtete Formen: (010) (110) (011) (012), α (126?), α (1$\bar{2}$6?). Winkel: (011) : (0$\bar{1}$1) = 100° 54′, (110) : (011) = 64° 55′. Zwillinge mit vollständiger Durchdringung eines rechts- und eines linkshemiëdrischen Krystalles. Die Krystalle sind meist nach (001) prismatisch verlängert, sehr zerbrechlich und unvollkommen spaltbar nach (010). Die Ebene der optischen Axen ist parallel (100), die spitze Bissectrix steht senkrecht auf (001). Die Säure verbindet sich mit Säuren und Basen, die Salze sind im Allgemeinen leicht löslich, einige krystallisiren gut. — *Producte aus Itaconsäure.* Die in den Röhren alsbald nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle stellen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine glänzende Prismen und Nadeln dar vom Schmelzp. 195°, wenig löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich in Wasser. Sie sind das *Imid* derselben Homoasparaginsäure, die aus der Mesaconsäure entsteht. Die Thatsache, dafs alle drei Pyrocitronensäuren durch Addition von Ammoniak *dieselbe* Homoasparaginsäure liefern, führt für diese und für das Homoasparagin [1]) zu den Formeln $CH_3{-}C(NH_2)(COOH){-}CH_2{-}COOH$ resp. $CH_3{-}C(NH_2)(CONH_2){-}CH_2{-}COOH$. Die Itaconsäure giebt fast ausschliefslich das Imid der Homoasparaginsäure, Mesaconsäure daneben in kleinen Mengen ihr Diamid und Homoasparagin, Citraconsäure hauptsächlich das Diamid neben

[1]) Für dieses wäre doch noch die Formel $CH_3{-}C(NH_2)(COOH){-}CH_2{-}CONH_2$ möglich. *S.*

62*

einer kleinen Menge racemischen Homoasparagins, während das Imid ganz fehlt. *S.*

R. Thomas-Mamert. Ueber das Aminobutendiamid und das Butanondiamid[1]). — Durch Behandlung von Chlorfumarsäureester mit alkoholischem Ammoniak erhielten Claus und Voeller[2]) früher ein *Amidofumarsäurediamid* (Amidomaleïnsäurediamid), $C_2HNH_2(CONH_2)_2$, vom Schmelzp. 122°. Bei der Anwendung von Ammoniak*wasser* bekam der Verfasser eine verschiedene Verbindung von gleicher Zusammensetzung, das *Aminobutendiamid*. Diese Verbindung bildet säulenförmige, undurchsichtige, gelbliche Krystalle, welche unter Zersetzung bei 190 bis 195° schmelzen. Mit kalter Kalilauge entsteht ein Salz von der Formel $C_4H(NH_2)_2O_3K$. Aminofumarsäure oder -maleïnsäure konnte nicht erhalten werden. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildet sich viel kohlensaures und essigsaures Kalium. Wenn man eine frisch bereitete Lösung des Amids in siedendem Wasser mit Kupfersulfatlösung versetzt, so entsteht eine *Kupferverbindung* $Cu(C_4H_5N_2O_3)_2$ als krystallinischer, olivengrüner Niederschlag. Verfasser hält dieses Kupfersalz für ein Derivat des *Diamids* der *Oxalessigsäure*, $H_2NCO-CO-CHcu-CONH_2$, und weist auf die Analogie mit Amidocrotonsäureester hin, der mit Kupfervitriollösung einen Niederschlag von Kupferacetessigester giebt. Die Kupferverbindung zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen; durch Schwefelwasserstoff wird sie nur wenig angegriffen; von verdünnter Schwefelsäure wird sie in Kupfersulfat und Butanondiamid zerlegt. Die Lösung des Aminobutendiamids in kochendem Wasser giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon des Butanondiamids*, $H_2NCO-C(N_2HC_6H_5)-CH_2-CONH_2$. Dieses krystallisirt in weifsen Nadeln und schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Wenn das Aminobutendiamid in verdünnte Schwefelsäure eingetragen wird, so löst es sich zunächst auf. Bald aber krystallisirt *Butanondiamid* (Oxalessigsäurediamid), $H_2NCO-CO-CH_2-CONH_2$, in kleinen, weifsen Nadeln aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 180° und löst sich ziemlich gut in Wasser. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische rubinrothe Färbung, mit Kupfersalzlösung den schon beschriebenen grünen Niederschlag und mit essigsaurem Phenylhydrazin das erwähnte Hydrazon. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert es Aepfelsäure. Beim Kochen des Aminobutendiamids mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlen-

---

[1]) Compt. rend. 117, 167—170. — [2]) JB. f. 1881, S. 719.

säure; im Rückstand ist anscheinend Brenzweinsäure (aus Brenztraubensäure entstanden?) enthalten. *O. H.*

S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique[1]. — Das *Camphermethylisoimid* entsteht durch 1½ stündiges Erhitzen von 1 Thl. Camphermethylaminsäure mit 3 Thln. Acetylchlorid auf 80° oder mit 2 Thln. Phosphoroxychlorid auf 100 bis 110° unter Freiwerden von Salzsäure. Nachdem man nach dem Erkalten aus dem Reactionsproduct das überschüssige Chlorid durch Schwefelkohlenstoff entfernt hat, löst man den öligen Rückstand in Wasser, fügt kohlensaures Alkali hinzu und extrahirt mit Aether. Aus der ätherischen Lösung fällt man mit trockenem Salzsäuregas das Chlorid. Nach dem Waschen mit trockenem Aether behandelt man dasselbe mit Alkalicarbonat und läfst die ätherische Lösung über Schwefelsäure krystallisiren. Man erhält kleine Krystalle in Form länglicher Täfelchen, Schmelzp. 134 bis 136°, ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig, Benzol und heifsem Petroläther. Wasser löst Spuren und verwandelt es gleichzeitig in Camphermethylaminsäure. Durch Salzsäure zersetzt es sich in derselben Weise. Wässeriges Methylamin führt es in *Campherdimethyldiamid* über, das durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether in kleinen Krystallen ausfällt, Schmelzp. 244 bis 247°. Wird das Isoimid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es unter Wärmeentwickelung in das gewöhnliche *Camphermethylimid* über. Letzteres wurde vom Verfasser aufserdem erhalten entweder durch Erhitzen von Camphermethylaminsäure oder durch Behandeln von Campherimidsilber mit Jodmethyl. Aus Petroläther und Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne, farblose Krystalle vom Schmelzp. 40 bis 42° (das aus Isoimid hatte einen Schmelzpunkt von 44 bis 45°), Siedep. 270° (uncorr.), unlöslich in Wasser und Alkalien. Das Campheräthylisoimid wurde auf dieselbe Weise erhalten wie die Methylverbindung. Aus Petroläther erhält man es in Täfelchen, Schmelzp. 80 bis 82°. Das von Wallach und Kamentski (Ann. **214**, 248) erhaltene isomere Imid hat den Schmelzp. 49 bis 50°. — Campherbenzylisoimid bildet kleine Täfelchen, Schmelzp. 63 bis 66°. Das isomere, vom Verfasser durch Erhitzen von campherbenzylaminsaurem Benzylammonium erhalten, schmilzt bei 58 bis 62° und bildet grofse, farblose Krystalle. Die substituirten Isoimide anderer Orthodicarbonsäuren konnten vom

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 12—22.

Verfasser nicht erhalten werden. Als Beweis, dafs den Isoimiden die unsymmetrische Formel $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}C{=}NR\\ \rangle O\\ C{=}O\end{matrix}$ zukommt, führen Verfasser an, dafs es sich nach der Molekulargewichtsbestimmung nicht um polymere Verbindungen handelt, ferner dafs sie aus Phtalaminsäure zwar nicht das Phtalisoimid, wohl aber die Orthocyanbenzoësäure, der ja eine unsymmetrische Formel zukommen mufs, erhalten konnten. *Bru.*

W. J. Sell und F. H. Easterfield[1]) haben ihre Untersuchungen[2]) über *Citrazinsäure* fortgesetzt. Sie erhielten das schon von Ruhemann[3]) gewonnene *Citrazinamid*, $C_6H_6N_2O_3$, durch ein- bis zweistündiges Erhitzen eines innigen Gemisches von trockener Citronensäure (1 Mol.) und von Harnstoff (3 Mol.) auf 155 bis 160°, wobei Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat und Wasser überdestillirten. Der hellbraune, feste Rückstand in der Retorte wurde in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Essigsäure ein hauptsächlich aus Citrazinamid bestehendes Product ausgefällt. Das so erhaltene Citrazinamid wurde durch wiederholtes Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Beim Kochen mit starker Salzsäure und ebenso beim Erwärmen mit kaustischem Alkali im Ueberschufs wird das Citrazinamid in Citrazinsäure übergeführt. Das lufttrockene Baryumsalz des *Citrazinamids* enthält nicht, wie Ruhemann (l. c.) angiebt, 2, sondern 6 Mol. Krystallwasser. Durch Kochen von Citrazinamid (10 g) mit Essigsäureanhydrid (50 g) bis zur vollständigen Lösung erhält man ein *Diacetylcitrazinamid*, $C_6H_4(C_2H_3O)_2N_2O_3$, in farblosen, unter Zersetzung bei 183 bis 185° schmelzenden Prismen. Ein *citrazinsaures Citrazinamid*, $C_6H_5NO_4 . C_6H_6N_2O_3$, wurde in farblosen Nadeln gewonnen. Das *Ammoniumsalz des Citrazinamids*, $C_6H_6N_2O_3 . NH_3$, bildet kleine, gelbe, durchsichtige Krystalle. Das *Kaliumsalz des Citrazinamids*, $C_6H_5KN_2O_3$, wurde in nadelförmigen Krystallen, das *Natriumsalz des Citrazinamids*, $C_6H_5NaN_2O_3 . 2H_2O$, in körnigen Krystallen erhalten. Von den Salzen der Citrazinsäure, die zumeist schon von Behrmann und Hofmann[4]) beschrieben sind, wurde das *Diammoniumsalz*, $C_6H_5NO_4 . 2NH_3 . H_2O$, in grünlich blaugefärbten Krystallen, das *saure Ammoniumsalz*, $C_6H_5NO_4 . NH_3 . H_2O$, ebenfalls in Krystallen, das *normale Kaliumsalz*, $C_6H_3K_2NO_4$, in

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1035—1043. — [2]) JB. f. 1892, S. 1821 ff. — [3]) JB. f. 1887, S. 822 ff. — [4]) JB. f. 1884, S. 1161 ff.

gelblichweifsen Nadeln, das *normale Natriumsalz*, $C_6H_3Na_2NO_4$, im wasserfreien Zustande, das *saure Natriumsalz*, $C_6H_4NaNO_4 . 2H_2O$, in krystallinischem Zustande erhalten. Beim Einleiten von Chlor in in Wasser suspendirte, frisch gefällte Citrazinsäure entsteht *Trichlorcitrazinsäure*, $C_6H_2Cl_3NO_4$, in schönen, farblosen, rhomboëdrischen Krystallen. Beim Kochen mit Wasser wird das Chlor wieder aus der Trichlorcitrazinsäure eliminirt. Beim Kochen von Trichlorcitrazinsäure mit Phenylhydrazin im Ueberschufs in alkoholischer Lösung bildet sich ein *Phenylhydrazinsalz der Hydrazochlorcitrazinsäure*, $C_6H_2(NNHC_6H_5)ClNO_4 . C_6H_5NHNH_2$, in schön ausgebildeten, hell scharlachrothen, hexagonalen Tafeln. Durch Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung auf in Wasser fein vertheilte Citrazinsäure erhält man *Tribromcitrazinsäure*, $C_6H_2Br_3NO_4 . H_2O$, in fast farblosen Krystallen, welche denen der Trichlorcitrazinsäure sehr ähnlich sind. Die Tribromcitrazinsäure zersetzt sich in Lösung sehr rasch, im festen Zustande langsam, an feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur. *Phenylhydrazocitrazinsäure*, $C_{12}HaN_3O_4$, wurde durch Behandeln einer eiskalten, mit etwas Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von Citrazinsäure (1 Mol.) in einem Ueberschufs von Natronlauge mit einer etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) in Gestalt ihres *sauren Natriumsalzes*, $C_{12}H_8NaN_3O_2 . 6H_2O$, gewonnen. Dasselbe ist ein hellgelber, 6 Mol. Krystallwasser enthaltender Niederschlag und giebt in wässeriger Lösung mit Calcium- und Baryumchlorid krystallinische Niederschläge. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der wässerigen Lösung des sauren Natriumsalzes fällt die freie Phenylhydrazocitrazinsäure in gelblichrothen Flocken aus. *Wt.*

Harnsäuregruppe.

C. Matignon[1]) behandelte im Verfolg seiner Untersuchung[2]) über *polybasische Ureïde und Harnsäure* die von den zweibasischen Säuren mit 3 At. Kohlenstoff sich ableitenden Ureïde: Alloxan, Barbitursäure und ihre Salze, Tartronsäure und Mesoxalsäure; ferner die von der Barbitursäure sich ableitenden Ureïde: Uramil und Thionursäure und ihre Salze; dann die an den Malonylharnstoff sich anschliefsenden Diureïde: Alloxantin, Amalinsäure, Hydurilsäure, Desoxyamalinsäure, Murexid; Harn-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 38, 289. — [2]) Daselbst, S. 70; Dieser JB., S. 963.

säure und ihre Isomeren: Pseudoharnsäure und Isoharnsäure; die Xanthinderivate: Theobromin und Caffeïn; endlich die Sulfoureïde und Guanidinderivate: Sulfohydantoin, Sulfohydantoinsäure, Guanin und Kreatin. Er fand, dafs die bei der Darstellung von *Barbitursäure* durch Erhitzen von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure sich zuerst bildende, gelbe Verbindung das *Oxalylmalonyldiureïd* von der Formel $C_7O_6N_4H_4$ ist, welches beim Behandeln mit Wasser nach der Gleichung: $C_7O_6N_4H_4 + H_2O = C_3O_3N_2H_2 + C_4O_3N_2H_4$, in Parabansäure und Barbitursäure zerfällt. Die Bildungswärme der *Barbitursäure*, $C_4O_3N_2H_4$, wurde zu $+ 161{,}8$ Cal. bestimmt. Bei der Gewinnung der Barbitursäure aus Malonsäure und Harnstoff wurde auch der *saure malonsaure Harnstoff*, $C_3O_4H_4 . CON_2H_4$, durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Malonsäure und Harnstoff über Schwefelsäure in schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Seine Lösungswärme bei 15° beträgt — 10,75 Cal.; seine Bildungswärme + 296,9 Cal. Den neutralen malonsauren Harnstoff darzustellen, gelang nicht. Aus weiteren thermochemischen Untersuchungen der Barbitursäure ergab sich, dafs dieselbe zwei Functionen besitzt, eine, welche stärker ist als die der normalen, organischen Carbonylsäuren und die der Pikrinsäure gleichkommt, und eine zweite sehr schwache, welche noch schwächer ist, wie die dritte der Phosphorsäure. Die Bildungswärme für das *Alloxan (Mesoxalylharnstoff)*, $C_4O_5N_2H_4$, wurde zu + 238,7 Cal., seine Lösungswärme zu + 4,1 Cal. bestimmt. Die Bildungswärme der *Mesoxalsäure*, $C_3O_6H_4$, beträgt + 292,7 Cal. *Dialursäure* (Tartronylharnstoff) im reinen Zustande zu erhalten, gelang nicht, weil sie sich im feuchten Zustande sehr rasch an der Luft oxydirt. Die Bildungswärme der *Tartronsäure* (Oxymalonsäure), $C_3O_5H_4$, wurde zu + 165,8 Cal. bestimmt und hierbei noch darauf hingewiesen, dafs die Verbrennungswärme eines Körpers diejenige seines Hydroxylderivats um ungefähr 41 Cal. überwiegt. Die Differenz der Verbrennungswärmen eines Körpers und seines Amidoderivats beträgt im Mittel 26 Cal. Das *Uramil* (Amidobarbitursäure), $C_4O_3N_3H_5$, bildet feine, weifse, seideglänzende, in Alkali lösliche, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform etc. unlösliche Nadeln; seine Bildungswärme beträgt + 170,7 Cal.; es besitzt zugleich schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Die *Thionursäure* (das Monosulfamid der Barbitursäure), $C_4O_3N_2H_3 . NHSO_3H$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche aus langen, durchsichtigen Prismen

mit rechtwinkeliger Basis bestehen. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, in welcher Lösung durch absoluten Alkohol ein Niederschlag erzeugt wird, der wahrscheinlich ein Ester ist. Sie ist eine zweibasische Säure, ihre sauren und neutralen Salze sind schwer krystallisirende Verbindungen, welche sich an der Luft und schneller noch beim Erwärmen röthlich färben. Das *neutrale thionursaure Ammonium*, $C_4O_3N_2H_3 . N(NH_4)SO_3(NH_4) . H_2O$, bildet glänzende, in kaltem Wasser ziemlich wenig lösliche Blättchen. Das neutrale *Baryumsalz* krystallisirt ebenfalls. Das neutrale *Calciumsalz* wird in krystallinischen Blättchen erhalten. Das neutrale *Cadmiumsalz* bildet orangegelbe Krystalle. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_4O_6N_3SH_3K_2 . H_2O$, krystallisirt in schönen, durchsichtigen Prismen mit rechtwinkeliger Basis. Das *neutrale Natriumsalz*, $C_4O_6N_3SH_3Na_2 . H_2O$, ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_4O_6N_3SH_4(NH_4)$, wird in krystallwasserfreien Nadeln erhalten, die aus durchsichtigen Prismen bestehen. Das *saure Kaliumsalz* krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *saure Natriumsalz* bildet schöne, concentrisch gruppirte Nadeln. Das *Alloxantin*, $C_8O_8N_4H_6 . 2H_2O$, wird leicht durch Reduction von Alloxan erhalten. Seine Lösungswärme bei 15° beträgt — 10,6 Cal.; seine Bildungswärme + 514,7 Cal. (für den festen Körper) und + 504,1 Cal. (für den Körper in Lösung). Es giebt nur sehr unbeständige Salze und zersetzt sich in Gegenwart von Alkali in Dialursäure und Alloxansäure. Die *Amalinsäure (Tetramethylalloxantin)*, $C_8H_8N_4H_2(CH_3)_4$, wird leicht aus dem Caffeïn gewonnen, sie ist in ihrer Krystallform dem Alloxantin sehr ähnlich, ihre Bildungswärme beträgt + 374,0 Cal. Die *Hydurilsäure*, $C_8O_6N_4H_6 . 2H_2O$, wird durch Zersetzung von Alloxantin bei 170° erhalten, ihre Bildungswärme wurde zu + 302,9 Cal. bestimmt. Sie läſst sich auch durch Vereinigung von Barbitursäure und Dialursäure nach der Gleichung $C_4O_3N_2H_4 + C_4O_4N_2H_4 = H_2O + C_8O_6N_4H_6$ gewinnen. Sie ist eine dreibasische Säure und enthält, wie die Phosphorsäure, drei saure Functionen, welche im Stande sind, Salze zu bilden. Das *Monokaliumsalz der Hydurilsäure*, $C_8O_6N_4H_5K$, bildet kleine, durchsichtige, in Wasser fast unlösliche Krystalle. Das *Dikaliumsalz der Hydurilsäure*, $C_8O_6N_4H_4K_2 . 3H_2O$, scheidet sich in der Wärme in halbkugeligen Krystallen, in der Kälte in durchsichtigen Prismen aus. Die *Desoxyamalinsäure*, $C_{12}O_6N_4H_{14}$, entsteht beim dreistündigen Erhitzen von Amalinsäure im geschlossenen Rohre auf 210 bis 220°. Erhitzt man nur bis auf 180 bis 185°, so entsteht ein

anderes, in feinen, weifsen, an der Luft sich schnell röthenden, in Wasser löslichen Nadeln krystallisirendes Ureïd, mit dessen Untersuchung Matignon noch beschäftigt ist. Die Desoxyamilinsäure, welche nichts anderes als Tetramethylhydurilsäure ist, bildet kleine, glänzende Krystalle und ist in heifsem, wie in kaltem Wasser ziemlich gleich löslich. Ihre Bildungswärme beträgt + 292,8 Cal. Die Hydurilsäure und die Desoxyamilinsäure fallen beide aus ihrer alkalischen Lösung in Gestalt eines weifsen, dem Calciumcarbonat ähnlichen Niederschlages aus, sie zersetzen Silbernitrat beide nur beim Kochen und geben beide mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Während die Hydurilsäure bei der Oxydation Alloxan liefert, giebt die Desoxyamalinsäure dabei Dimethylalloxan und während die Hydurilsäure drei verschiedene saure Functionen besitzt, hat die Desoxyamalinsäure nur zwei. Das *Murexid*, *das saure Ammoniumsalz der Purpursäure*, $C_8O_6N_5H_4(NH_4)$, welches durch Oxydation von Uramil mit Quecksilberoxyd gewonnen wurde, krystallisirt in kleinen, braunrothen Prismen, seine Bildungswärme beträgt + 293,7 Cal. Die Purpursäure selbst ist als das Imid des Alloxantins aufzufassen. Die *Harnsäure*, $C_5H_4N_4O_3$, wurde durch wiederholtes Fällen ihrer verdünnten, alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt und auf diese Weise in kleinen, weifsen, seideglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Ihre Bildungswärme beträgt + 148,1 Cal. Das *Dikaliumsalz der Harnsäure*, $C_5O_3N_4H_2K_2$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, wogegen das *Monokaliumsalz der Harnsäure*, $C_5O_3N_4H_3K$, beim Durchleiten eines Kohlensäurestroms durch eine alkalische Harnsäurelösung in Flocken ausfällt. Das *Dinatriumsalz der Harnsäure*, $C_5O_3N_4H_2Na_2 . 2H_2O$, bildet kleine, weifse, sehr harte, kugelige Körner, das *Mononatriumsalz der Harnsäure*, $C_5O_3N_4H_3Na . {}^1/_2 H_2O$, wie das entsprechende Monokaliumsalz, Flocken. Das *Monoammoniumsalz der Harnsäure*, $C_5O_3N_4H_3(NH_4)$, wird als weifses Pulver erhalten. Ein Diammoniumsalz existirt nicht. Die monobasischen Salze der Harnsäure sind ihre normalen Salze, die dibasischen Salze sind mit den dreibasischen Phosphaten zu vergleichen. Die *Pseudoharnsäure (Uramidobarbitursäure)* wird leicht durch Behandeln von Uramil mit Cyankalium in der Wärme erhalten und bildet glänzende Blättchen. Aus ihrer alkalischen Lösung wird sie durch Salzsäure als weifses, krystallinisches, wenig lösliches Pulver ausgefällt. Ihre Bildungswärme wurde zu + 224,5 Cal. bestimmt. Das *pseudoharnsaure Kalium*, $C_5O_4N_4H_5K . H_2O$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser wenig lös-

lich. Die *Isoharnsäure*, $C_5O_3N_4H_4$, welche als das Cyanuramid aufzufassen ist, wurde durch Behandeln von Alloxantin in der Hitze mit Cyanamid dargestellt. Ihre Bildungswärme beträgt 150,1 Cal. Es gelingt leicht, sie in die Pseudoharnsäure umzuwandeln. Für das *Theobromin (Dimethylxanthin)*, $C_5O_2N_4H_2(CH_3)_2$, wurde die Bildungswärme zu + 90,1 Cal. bestimmt, für das *Coffeïn*, $C_5O_2N_4H(CH_3)_3$, welches in feinen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt, wurde sie zu + 83,4 Cal. (für den festen Körper) und zu + 78,9 Cal. (für den Körper in Lösung) bestimmt. Hierbei ist noch zu erwähnen, dafs die Einführung einer Methylgruppe in einen Körper seine Verbrennungswärme um ca. 165 Cal. erhöht, wenn die Methylgruppe an den Stickstoff gebunden ist. Für das *Xanthin*, $C_5O_2N_4H_4$, beträgt die Verbrennungswärme + 518,5 Cal., für das Theobromin beträgt sie + 846 Cal. und für das Caffeïn + 1016 Cal. Die Bildungswärme des Xanthins beträgt + 91 Cal. Die thermischen Untersuchungen Matignon's ergaben ferner noch, dafs die Harnsäure nicht das Hydroxylderivat des Xanthins ist. Das *Thiohydantoin*, $C_3OSN_2H_4$, welches durch Behandeln von Thioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Monochloressigsäure gewonnen wurde, krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln; seine Bildungswärme wurde zu + 58,9 Cal. bestimmt. Die *Thiohydantoinsäure*, $C_3O_2SN_2H_6$, wurde durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Thioharnstoff und chloressigsaurem Natrium in wässeriger Lösung in kleinen, glänzenden Krystallen erhalten. Ihre Bildungswärme beträgt + 132,4 Cal. In Analogie mit den Ureïden und den Thioureïden nennt Matignon *Guanidide* diejenigen Guanidinderivate, welche aus dem Guanidin und Säuren unter Austritt von Wasser entstehen. Dieselben unterscheiden sich von den correspondirenden Ureïden nur durch Ersatz der CO-Gruppe des Harnstoffrestes durch die Gruppe CNH. Für das *Guanin* wurde die Bildungswärme + 57,4 Cal., für das wasserfreie *Kreatin* die Bildungswärme + 127,7 Cal. und für das wasserhaltige *Kreatin* die Bildungswärme + 203,4 Cal. gefunden. *Wt.*

G. Rüdel. Die Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harne[1]). — Harnsäure ist in den Harnstofflösungen löslich. Aus einer solchen Lösung mit 6 Proc. oder darüber Harnstoff fällt beim Ansäuern statt der Harnsäure ein flockiger Niederschlag, welcher sich erst bei 70 bis 80° löst, er besteht aus einer Verbindung von je 1 Mol. Harnsäure und Harnstoff mit 1 Mol.

---

[1]) Ref. nach Chem. Centr. 64, I, 110 (Ref. Sachfse).

Wasser. Man kann auch eine andere Verbindung erhalten, die aus 1 Mol. Harnsäure, 2 Mol. Harnstoff und 4 Mol. Wasser besteht. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Alkalien, schwache Salzsäure bleibt ohne Wirkung, verdünnte Salpetersäure zerlegt die Verbindung. *Wr.*

Wyndham R. Dunstan und W. F. J. Shepheard[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Identität von Coffeïn und Theïn und die Reactionen von Coffeïn mit Goldchlorid.* Sie erhielten sowohl das *Coffeïn* als auch das *Theïn* in chemisch reinem Zustande in feinen, seideglänzenden, constant bei 234,5° schmelzenden Nadeln und wiesen ihre Identität ferner noch durch ihre Goldchlorid- und Quecksilberchloriddoppelsalze nach. Sowohl das Coffeïn als auch das Theïn lieferten ein im lufttrockenen Zustande 2 Mol. Krystallwasser enthaltendes und bei 242,5° schmelzendes *Goldchloriddoppelsalz* von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl . AuCl_3$, welches im wasserfreien Zustande bei 248,5° schmilzt. Das *Quecksilberdoppelsalz des Coffeïns und Theïns*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HgCl_2$, bildet lange, seideglänzende, bei 246° schmelzende Nadeln. Ein *Goldchlorcoffeïn* von der Formel $C_8H_9(AuCl_2)N_4O_2$ erhält man beim Erhitzen der wässerigen Lösungen von Goldchlorid und Coffeïn in Gestalt eines gelben, amorphen, bei 207° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform nicht ganz unlöslichen Niederschlages. Es entsteht aus dem Coffeïn-Goldchloriddoppelsalz nach der Gleichung: $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl . AuCl_3 = C_8H_9(AuCl_2)N_4O_2 + 2 HCl$. Ein *Coffeïngoldchloridsalz* von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 . AuCl_3$ zu erhalten, gelang nicht. Jedenfalls ist dasselbe, wenn es existiren sollte, äufserst unbeständig. Ein *Coffeïnkaliumgoldchlorid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . KCl . AuCl_3$, läfst sich auf verschiedene Weise erhalten, einmal durch Versetzen einer alkoholischen Coffeïngoldchloridlösung mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge, ferner durch Behandeln von Coffeïngoldchlorid mit einer alkoholischen Lösung von normalem Kaliumtartrat und endlich auch durch Vermischen von Coffeïngoldchlorid mit der berechneten Menge Pottasche. Es bildet kleine, dunkelrothe, nadelförmige, bei 208° schmelzende Krystalle und ist löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Aether. Beim Erhitzen desselben in wässeriger Lösung fällt Goldchlorcoffeïn, $C_8H_9(AuCl_2)N_4O_2$, als gelber Niederschlag aus. Auf analoge Weise, wie die Kaliumverbindung, erhält man auch ein *Coffeïnnatriumgoldchlorid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . NaCl . AuCl_3$, in

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 195—206.

rothen Nadeln, und gleicht das Natriumsalz in seinen Eigenschaften vollkommen der Kaliumverbindung. *Wt.*

A. Hilger. Zur chemischen Charakteristik der Coffeïn und Theobromin enthaltenden Nahrungs- und Genufsmittel [1]. — Es wurden vor Allem Cola- und Cacaosamen untersucht. Aus den Colanüssen wurde ein stickstoffhaltiges Glycosid, das *Colanin*, isolirt, welches schon beim Erhitzen mit Wasser bei 60 bis 70° eine theilweise Zersetzung erfährt, besser aber beim Kochen mit 10 bis 15 proc. Schwefelsäure am Rückflufskühler, wobei sich Coffeïn, Dextrose und *Colaroth*, $C_{14}H_{13}(OH)_5$, bildet. Colaroth giebt die Reactionen der Gerbstoffe. Die Colanüsse enthalten noch ein *diastatisches Ferment*, welches bei 40 bis 50° Stärke invertirt und das Colanin nach 10- bis 12 stündiger Einwirkung in Coffeïn, Dextrose und Colaroth spaltet. Die Cacaosamen enthalten ein stickstoffhaltiges Glycosid und ein diastatisches Ferment, welches das Glycosid in Theobromin, Dextrose und *Cacaoroth* spaltet. Das Cacaoroth hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$. *Wr.*

E. Schmidt. Ueber die Salze des Coffeïns [2]. — Aufser den von Biedermann und Snow beschriebenen Sulfaten wurde von Schmidt noch ein krystallwasserfreies, $C_8H_{10}N_4O_2 . H_2SO_4$, erhalten, welches beim Liegen an der Luft 1 Mol. Wasser aufnimmt. Ein Sulfat mit 1 Mol. Wasser scheidet sich auch zuweilen direct aus der alkoholischen Coffeïnlösung, die Schwefelsäure enthält, aus. Durch das Lösen des Coffeïns in erwärmter Essigsäure wurde das Acetat von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2 . (C_2H_4O_2)_2$ erhalten. Es gelang auch, das Propionat, nicht aber Salze der Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure darzustellen. *Wr.*

E. Schmidt [3] beschrieb einige *Salze des Coffeïns*. Er fand, dafs das *Coffeïnnitrat*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HNO_3$, entgegen den Angaben von Biedermann [4] und Snow [5] grofse, farblose, tafelförmige Krystalle bildet, welche kein Krystallwasser enthalten. Uebereinstimmend mit den Angaben von Biedermann (l. c.) erhielt er die von diesem schon beschriebenen beiden sauren Coffeïnsulfate, dagegen gelang es ihm nicht, das von Snow (l. c.) beschriebene neutrale Coffeïnsulfat als einheitliche Verbindung zu erhalten.

---

[1] Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 25. Heft 3; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 695. — [2] Pharm. Centr.-H., 34, 251; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 57. — [3] Arch. Pharm. 231, 1. — [4] JB. f. 1883, S. 1334. — [5] JB. f. 1891, S. 2149 ff.

Das *essigsaure Coffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2(C_2H_4O_2)_2$, wurde durch Lösen von Coffeïn in Eisessig in der Wärme und in gleicher Weise auch das *propionsaure Coffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2(C_3H_6O_2)_2$, dargestellt. Das Coffeïnformiat und Coffeïnbutyrat wurden den Angaben von Biedermann (l. c.) entsprechend gefunden, dagegen war das auch von Biedermann (l. c.) und Snow (l. c.) schon beschriebene Coffeïnvalerianat nicht im völlig reinen Zustande darzustellen. Endlich wurde noch *citronensaures Coffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2 . C_6H_8O_7$, in Gestalt von blumenkohlartigen, in einem Gemisch gleicher Theile Chloroform und Alkohol löslicher Gebilde durch Lösen von Coffeïn (5 g) und Citronensäure (5 g), in Wasser (10 g), in der Wärme und Eindampfen dieser Lösung bis zur Syrupdicke erhalten. *Wt.*

Paul Balke. Zur Kenntnifs der Xanthinkörper[1]). — Wenn man alkalische Lösungen von Xanthinkörpern mit Fehling'scher Lösung und einem Reductionsmittel, z. B. salzsaurem Hydroxylamin, versetzt, so entstehen nach den Beobachtungen von Drechsel weifse, flockige Niederschläge. Nach Balke bildet sich dabei aus Guanin eine Verbindung $C_5H_5N_5O . Cu_2O$, welcher um so mehr von Kupferoxydverbindung beigemengt ist, je weiter die Oxydation des Niederschlages vorgeschritten ist. Die unter Luftabschlufs dargestellten Präparate sind grau, die an der Luft oxydirten sind grün gefärbt. Aehnliche Kupferoxydulverbindungen gaben auch Xanthin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Harnsäure, Carnin, Adenin und Hypoxanthin. Theobromin und Coffeïn geben dagegen solche Verbindungen nicht. Das Protamin von Miescher giebt ebenfalls eine Kupferoxydulverbindung, wodurch seine nahe Beziehung zu den Xanthinkörpern angedeutet wird. — Auf der Eigenschaft, unlösliche Kupferoxydulverbindungen zu geben, beruht eine Titrationsmethode der Xanthinkörper mittelst der Fehling'schen Lösung. — Aus den thierischen und pflanzlichen Extracten lassen sich Xanthinkörper in Form von Kupferoxydulverbindungen abscheiden, diese Trennungsmethode ist den anderen vorzuziehen. — Im Laufe der hier referirten Untersuchungen wurde im Harne ein neuer, der Xanthingruppe angehöriger Bestandtheil, das *Episarkin*, $C_4H_6N_3O$, gefunden. Aus 1600 Liter Harn wurden ca. 0,4 g Episarkin erhalten. Es wurde vom Hypoxanthin durch das Lösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Kohlensäure getrennt. Es ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen Säulchen, giebt Verbindungen mit Salzsäure, auch mit

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 537—567.

Silbernitrat. Mit Phosphorwolframsäure, Sublimat, ammoniakalischem Bleiessig werden weifse Niederschläge erhalten. Es unterscheidet sich von Adenin und Hypoxanthin durch Unlöslichkeit in kaltem Wasser, von letzterem auch noch durch die Nichtfällbarkeit durch Pikrinsäure, es giebt auch nicht die für Hypoxanthin charakteristische Reaction mit Zink und Salzsäure. Es giebt mit Salpetersäure keine Xanthinreaction und bildet keine unlösliche Natronverbindung, während das Hetero- und Paraxanthin solche Verbindungen bilden. *Wr.*

Martin Krüger. Ueber die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen [1]). — Die von Drechsel für Xanthin, Guanin und Hypoxanthin angegebene Kupferoxydulreaction kann auch auf andere Xanthinbasen mit Ausnahme von Theobromin angewandt werden. Alle Xanthinkörper, welche noch eine substituirbare NH-Gruppe enthalten, werden mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit als Kupferoxydulverbindungen gefällt. Für die quantitativen Bestimmungen ist diese Reaction derjenigen mit der ammoniakalischen Silberlösung gleichwerthig. Die Niederschläge lösen sich leicht in Mineralsäuren, sie werden von Natronlauge nicht zersetzt, lösen sich in Ammoniak auf, werden durch Alkalisulfide zersetzt. Das Verhältnifs von Adenin zu Kupfer im Niederschlage ist gleich 1 : 2. Ein Theil der Kupferoxydulverbindung des Adenins ist in 200 000 Theilen heifsen Wassers löslich. Wenn man anstatt Natriumbisulfit Natriumhyposulfit als Reductionsmittel anwendet, so giebt das Adenin noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000 einen Niederschlag, indem das Hypoxanthin in der Kälte auch in 0,5 proc. Lösungen nicht gefällt wird, die Lösung soll zum Zwecke der Abscheidung des Hypoxanthins erwärmt werden. Man kann demnach mit Hülfe von Kupfersulfat und Natriumhyposulfit Adenin vom Hypoxanthin trennen. Harnsäure wird mit Kupfersulfat und Natriumhyposulfit weder in der Kälte, noch in der Wärme gefällt. *Wr.*

Martin Krüger. Zur Kenntnifs des Adenins und Hypoxanthins [2]). — *Alkylderivate des Adenins und Hypoxanthins. Monobenzyladenin.* Adenin wird mit Kalilauge und Alkohol in Lösung gebracht und auf Zusatz von Benzoylchlorid am Rückflufskühler erwärmt. Nach der Neutralisation und Eindampfen der Lösung scheidet sich Monobenzyladenin aus. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol, wenig in Aether. Mit Silbernitrat, Queck-

---

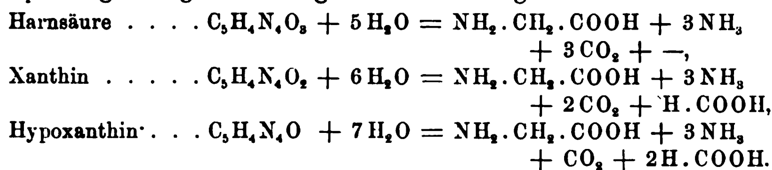
[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 18, 351—357. — [2]) Daselbst, S. 423—458.

silberchlorid, Pikrinsäure entstehen Niederschläge, Goldchlorid erzeugt keinen Niederschlag. Salze mit Salzsäure und Schwefelsäure wurden genau charakterisirt. *Dibenzyladenin* wurde gewonnen, wenn man Monobenzyladenin mit Benzylchlorid behandelte, oder wenn man Benzylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Adenin bei Gegenwart von Aetzkali einwirken läfst. *Monomethyladeninmethyljodid* erhält man durch die Einwirkung von Methyljodid auf Adeninblei. *Diäthylhypoxanthinäthyljodid*, $C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O.C_2H_5J$, wird auf ähnliche Weise erhalten. Aufserdem wurden dargestellt *Monomethyladenin*, $C_5H_4(CH_3)N_5 + 1^1/_2 H_2O$, *Dimethylhypoxanthin*, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O$, *Aethyladenin*, *Isoamyladenin*, *Isoamylhypoxanthin*. — Aus *Bromadenin* wurde das *Bromhypoxanthin* erhalten. Ebenfalls wurde die Natriumverbindung des Bromhypoxanthins, $C_5H_2NaBrN_4O + 2H_2O$, dargestellt. Bei directer Einwirkung von Brom auf Hypoxanthin entsteht das *Tetrabromid des Bromhypoxanthinbromhydrats*, $C_5H_3BrN_4O.HBr.Br_4$, welches beim Erhitzen Brom abspaltet, wobei das Bromhypoxanthinbromhydrat zurückbleibt. Bromhypoxanthin, ähnlich dem Bromadenin, zerfällt bei der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Alloxan und Harnstoff. Das Monomethyladenin wurde durch Salzsäure nach folgender Gleichung gespalten: $C_5H_4(CH_3)N_5 + 8H_2O = 3NH_3 + CH_3NH_2 + CO_2 + 2H.COOH + NH_2.CH_2.COOH$. Das Dimethylhypoxanthin wird durch Salzsäure nach folgender Gleichung gespalten: $C_5H_2(CH_3)_2N_4O + 7H_2O = 2NH_3 + CH_3.NH_2 + CO_2 + 2H.COOH + CH_3.NH.CH_2.COOH$. *Wr.*

Martin Krüger. Die Constitution des Adenins und Hypoxanthins [1]). (IV. Mittheilung.) — Adenin, Xanthin, Guanin, Coffeïn und Hypoxanthin geben ein Monobromderivat, dessen bromwasserstoffsaures Salz noch 4 At. Brom addiren kann. Es läfst sich vermuthen, dafs Adenin und Hypoxanthin zwei doppelte Bindungen enthalten, die durch Anlagerung von Brom in einfache übergehen. Die Existenz eines mit Coffeïn in seinen Eigenschaften übereinstimmenden Dimethylhypoxanthins beweist, dafs Adenin und Hypoxanthin zwei durch Metalle und Alkyle vertretbare Imidgruppen besitzen. Die beiden Basen haben einen Alloxankern, weil aus den beiden bei der Oxydation Alloxan entsteht. Concentrirte Salzsäure spaltet Hypoxanthin, Adenin, Xanthin und Harnsäure in qualitativ dieselben Spaltungsproducte. Monomethyladenin liefert dagegen dabei das Methylamin und das Di-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 459—472.

methylhypoxanthin, das Methylamin und Methylglycocoll. Die Spaltung erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Harnsäure . . . . $C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = NH_2.CH_2.COOH + 3NH_3 + 3CO_2 + -$,

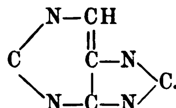
Xanthin . . . . . $C_5H_4N_4O_2 + 6H_2O = NH_2.CH_2.COOH + 3NH_3 + 2CO_2 + H.COOH$,

Hypoxanthin . . . $C_5H_4N_4O + 7H_2O = NH_2.CH_2.COOH + 3NH_3 + CO_2 + 2H.COOH$.

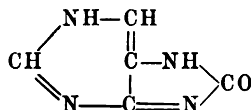
Das Dimethylhypoxanthin ist ein vollkommen methylirtes Hypoxanthin. Das Vorhandensein einer CO-Gruppe im Hypoxanthin wird durch die Ueberführung des Adenins in Hypoxanthin bewiesen. Aus der Entstehung des Alloxans bei der Oxydation der Bromderivate der beiden Basen müssen dieselben folgenden

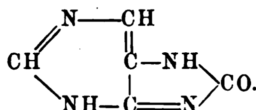


Kern enthalten: [Formel] Zwei N und ein C, die aufserdem hier in Betracht kommen, müssen an diesem Kerne in Form von einem geschlossenen Ringe haften, was aus der Beständigkeit der Basen gegen Oxydationsmittel folgt. In diesem Seitenringe mufs N zwischen zwei C stehen, weil bei der Spaltung kein Hydroxylamin entsteht. Und da das Glycocoll sich unter den Spaltungsproducten des Hypoxanthins befindet, so mufs hier eine Gruppe C–C=C mit N vorhanden sein. Es ist im Weiteren leicht ersichtlich, dafs die C- und N-Atome im Hypoxanthinmolekül dieselbe Anordnung wie im Xanthinmolekül haben müssen, d. h.

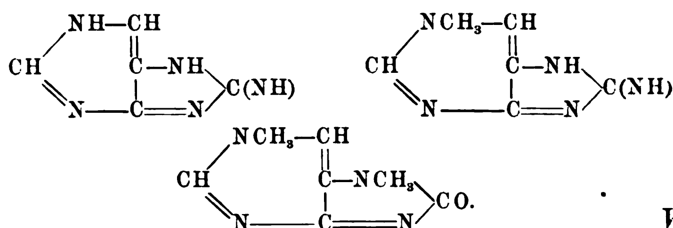


Geringe Quantität des bei der Spaltung mit Salzsäure auftretenden Methylamins spricht für das Vorhandensein nur einer NH-Gruppe im Alloxankerne des Hypoxanthins. Das Hypoxanthin soll demnach eine von den beiden nachstehenden Formeln haben:





Wenn man die erste Formel wählt, so gestaltet sich die Constitution des Adenins, Methyladenins und Dimethylhypoxanthins wie folgt:



Wr.

Georg Salomon. Weitere Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns [1]). — Die Entdeckung des *Episarkins* von Balke [2]) veranlafste Salomon zur Veröffentlichung seiner über diesen Körper gemachten Erfahrungen. Im Jahre 1884 fand er [3]) unter den Xanthinkörpern des Schweineharns eine in Prismen krystallisirende Substanz, die durch Ammoniak gefällt wurde, mit Pikrinsäure ein Salz, mit Quecksilbersalzen, mit Bleiessig und Ammoniak, sowie mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung Niederschläge gab. Weidel'sche Probe fiel negativ aus. Vier Jahre später erhielt er aus dem Rinderharne einen ähnlichen Körper, der weder Xanthinreaction noch die Weidel'sche Probe gab und mit Goldchlorid gelbe Nadeln bildete. Auch neulich wurde aus dem leukämischen Harne ein ganz ähnlicher Körper dargestellt. Höchst wahrscheinlich ist diese aus dem Schweine-, Rinder- und Menschenharne dargestellte Substanz mit dem Episarkin von Balke identisch. Auf diese Weise wurde der Befund von Balke vollständig bestätigt. — Bei der Bearbeitung des leukämischen Harns wurden 35 Liter desselben von Phosphat befreit, mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das zur Trockne gedampfte Filtrat mit Schwefelsäure digerirt, das Filtrat davon mit Ammoniak sehr schwach alkalisch gemacht, filtrirt. Nach der spontanen Abscheidung der Xanthinkörper wurde filtrirt; das Filtrat von Schwefelsäure durch Baryt befreit, mit Bleiessig gefällt, Niederschlag mit Wasser ausgekocht, die entbleiten Extracte mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Die Niederschläge wurden mit Schwefelsäure zerlegt, die Filtrate eingedampft. Es schied sich dabei etwa 0,1 g einer weifsen, amorphen Substanz aus, die keine Xanthinreaction, aber eine Weidel'sche Reaction giebt. Sie ist dem Carnin ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm durch ihre Löslichkeit in Alkohol. *Wr.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 18, 207—212. — [2]) Inaug.-Diss. Leipzig, Barth, 1893. — [3]) Virch. Arch. 95, 527—534.

Säurenitrile.

A. Michaelis und H. Siebert. Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide [1]). — Bei dieser Reaction entstehen keine Thionylverbindungen, vielmehr werden die Amide in *Nitrile* übergeführt nach der Gleichung $R.CO.NH_2 + SOCl_2 = R.CN + SO_2 + 2HCl$. Vielleicht bilden sich Amidchloride als Zwischenproducte. In manchen Fällen ist die Reaction als bequeme Darstellungsmethode für Nitrile zu empfehlen, da aufser den beiden Gasen kein Nebenproduct entsteht. Acetamid gab mit Thionylchlorid *Acetonitril*, Propionamid *Propionitril*. Durch einstündiges Erwärmen von Benzamid mit Thionylchlorid in Benzollösung am Rückflufskühler wurden über 80 Proc. *Benzonitril* erhalten. m-Nitrobenzamid lieferte beim Erwärmen mit Thionylchlorid ohne Lösungsmittel 80 bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an m-*Nitrobenzonitril*. m-Amidobenzamid gab kein Thionylamidobenzonitril, sondern einen blauvioletten Farbstoff. *O. H.*

P. Eitner [2]) hat seine Untersuchung [3]) über die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile fortgesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Acetonitril erhielt er ein gelbes, sandiges, aufserordentlich hygroskopisches, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Product, welches wahrscheinlich nach der Formel $(CH_3CN)_3 2SO_3$ zusammengesetzt ist. Aus concentrirt wässeriger Lösung wird es durch Alkohol und Aether als flockiges, weifses, äufserst hygroskopisches Pulver gefällt, welches nach der Formel $(CH_3CN)_3 2SO_3 + H_2O$ zusammengesetzt ist. Beim Behandeln von Acetonitril (6 Thle.) mit rauchender Schwefelsäure (5 Thle.) von 28 Proc. Anhydridgehalt unter guter Kühlung wurde ein Körper von der Formel $(CH_3CN)_2SO_3 + H_2O$ als fast weifse, sehr hygroskopische Masse erhalten, welcher in Folge seiner Spaltung in Diacetamid und Sulfaminsäure als *Acetylsulfoacetamidinsäure*, $CH_3C(=NSO_3H, -NH)(CH_3CO)$, aufzufassen ist. *Wt.*

L. Bouveault. Ueber ein bequemes und rasches Verfahren zur Verseifung von Nitrilen [4]). — Nach dem zunächst am Benzonitril erprobten Verfahren wird das Nitril mit der 15- bis 20fachen Menge Schwefelsäure (85 Proc. H_2SO_4 enthaltend) während drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung er-

[1]) Ann. Chem. 274, 312—315. — [2]) Ber. 26, 2833. — [3]) JB. f. 1892, S. 897 ff. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 368—373.

folgt ist. Löst sich das Nitril nicht, so fügt man noch eine gewisse Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu, so dafs die Mischung 90 Proc. H_2SO_4 enthält, und erwärmt das Ganze nochmals einige Stunden auf 100°. Löst sich das Nitril auch jetzt noch nicht, so ist das Verfahren auf dasselbe nicht anwendbar. Wird die Lösung in einen Ueberschufs kalten Wassers gegossen, so erhält man das Amid rein und in fast theoretischer Ausbeute. Soll dagegen die Säure sofort gewonnen werden, so läfst man die Mischung abkühlen und giebt so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis etwa ausgeschiedenes Amid sich wieder gelöst hat. Alsdann wird die genau berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung zum Zwecke gleichmäfsiger Vertheilung mittelst einer Bromröhre, deren unteres Ende man als Rührer benutzt, tropfenweise hinzugegeben, wobei zu beachten ist, dafs die Temperatur nicht über 30 bis 40° steigt. Es tritt keine Gasentwickelung auf, aber die Flüssigkeit färbt sich tief gelb und beim Benzamid scheidet sich in Folge der geringeren Löslichkeit desselben in der verdünnteren Säure eine reichliche Menge kleiner Krystalle aus. Wenn man die Mischung nunmehr langsam erhitzt, so tritt bei etwa 60° heftige Entwickelung von Stickstoff ein, so dafs aus nicht hinreichend grofsen Gefäfsen die Flüssigkeit überschäumen kann. Die Ausscheidung der entstandenen Säure erfolgt hierbei in vollkommen reinem Zustande. Das Verfahren lieferte beim Dimethylbenzonitril und bei den beiden Naphtonitrilen gute Resultate. Es versagt, wenn das Nitril durch die Schwefelsäure polymerisirt oder von derselben nicht gelöst wird, wie z. B. beim Triphenylacetonitril. *Hr.*

Theodor Zettel. Studien über Cyan[1]). — Die Studien wurden unternommen, um Aufklärungen über die Bindungsweise der Componenten des Cyanmoleküls zu erhalten. In wässeriger Lösung wird Cyan, C_2N_2, wie folgt verändert: Eine eiskalt gesättigte Cyanlösung wird im zugeschmolzenen Ballon acht Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; dabei bildet sich ein brauner, flockiger Niederschlag von Azulmsäure, im Filtrate befanden sich Oxalsäure, Blausäure, Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff, welche sich etwa in folgendem Molekularverhältnifs bilden: Blausäure 6 Mol., Oxalsäure 1 Mol., NH_3 4 bis 6 Mol., Kohlensäure 1 bis 3 Mol., Azulmsäure 5 bis 6 Mol. Diese Zersetzungen werden durch schwache Säuren, selbst Kohlensäure, verhindert; erhitzt man jedoch die saure Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf

[1]) Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 214—223.

150°, so tritt Zersetzung in Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure ein. Durch concentrirte Säuren wird Cyan in Oxamid verwandelt, in ätherischer Salzsäure scheidet sich ein weifser, in Wasser löslicher Körper aus, der gegen feuchte Luft sehr unbeständig ist und daher nur schlechte Analysen ergab. Es scheint eine Verbindung von Oxamid und Salzsäure zu sein. Eisessig verändert Cyan in der Kälte nicht. Von wässeriger und ebenso von alkoholischer Kalilösung wird Cyan ähnlich wie von Wasser zersetzt, nur tritt keine Oxalsäure auf, dagegen Isocyansäure. Aus diesen Reactionen läfst sich nach Verfasser entnehmen, dafs Cyan je nach der Art der Reagentien eine verschiedene Constitution annehmen kann. Reductionsversuche nach Fairley[1]) führten nicht zum Aethylendiamin; in essigsaurer Lösung mit Zink wurde dagegen ein dem Oxamid sehr ähnlicher Körper erhalten. *Ldt.*

Edmund und Emil Tuma. Ueber den Cyanwasserstoffgehalt der Blattknospen von Prunus Padus[2]). — In den Blattknospen von *Prunus Padus* betrug der Gehalt an *Blausäure* 0,05 Proc., in den zur Blüthezeit gesammelten Blättern nur 0,022 Proc. Vielleicht könnte das Destillat der Blattknospen wie das Kirschlorbeerwasser verwendet werden. *Ld.*

W. Foulis. Improved Means for Obtaining Cyanides from Illuminating and Heating Gas[3]). Engl. Pat. Nr. 9474, 1892. — Das von Ammoniak befreite Gas wird in geeigneter Weise mit einer alkalischen Lauge, in der Eisenoxyd suspendirt ist, in innige Berührung gebracht. Ist die Absorptionsfähigkeit der Lösung erschöpft, wird zur Trockne gedampft und die Ferrocyanide mit Wasser nochmals aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Das dazu benutzte Eisen erhält man durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit Soda. *Ldt.*

Fr. Hornig. Gewinnung der Gesammtmenge Cyan als Ferrocyan aus Destillationsgasen organischer, stickstoffhaltiger Körper[4]). D. R.-P. Nr. 68833. — Die gewöhnliche hierzu benutzte Gasreinigungsmasse, in der Hauptsache Eisenoxydhydrat, wird mit Chemikalien versetzt, welche das Cyanammonium, das von der Masse nicht angegriffen wird, zu zerlegen und das Cyan zu binden geeignet sind. Solche sind Eisensulfate oder Schwefelsäure oder Braunstein. *Ldt.*

---

[1]) Ann. Chem. Suppl. **3**, 371. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 260. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 511. — [4]) Ber. **26**, Ref. 629.

F. B. Burls, R. E. Evans u. C. H. Desch. The Formation of Hydrocyanid acid by the action of Nitric Acid upon sugar etc.[1]). — Bei der Einwirkung von Salpetersäure (2:1) auf Rohrzucker und ähnliche Substanzen bildet sich immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von Blausäure. Ebenso bei Einwirkung von Salpetersäure auf fein vertheilte Kohle. Dieselbe Wirkung übt salpetrige Säure aus, so dafs anzunehmen ist, die Reaction verläuft nach der Gleichung $2HNO_3 + C = 2HNO_2 + CO_2$; $HNO_2 + 2C = HCN + CO_2$. *Ldt.*

R. L. Barr, E. J. Mills, S. Young. Improvements in obtaining cyanides[2]). Engl. Pat. Nr. 3092 vom 17. Febr. 1892. — Zu diesem Zwecke leitet man ein Gasgemisch von Kohlenmonoxyd und Ammoniak in ein Gemisch von 100 Thln. kaustischem Alkali und 22½ Thln. Kohle, das in einer Retorte stark erhitzt wird. Das Gasgemisch stellt man sich am einfachsten dar durch Hindurchleiten von Kohlenoxyd durch eine Ammoniaklösung. Das Gasgemisch mufs die Retorte event. wiederholt passiren, um das Ammoniak auszunutzen. *Ldt.*

H. N. Warren. New Method for the production of sodium and potassium Ferrocyanide[3]). — Die Legirung Zinkeisen, enthaltend 15 bis 20 Proc. Eisen, läfst sich leicht benutzen zur Reduction von Sulfocyaniden zu Ferrocyaniden. Die Sulfocyanide werden dargestellt, indem man Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff in Petroleumlösung einwirken läfst. Das hierbei entstehende Sulfocarbonat geht beim Kochen in Sulfocyanat über, das man mit Natron oder Kali schmilzt, um die entsprechenden Salze zu erhalten. Dieselben werden dann mit dem Zinkeisen zur Rothgluth erhitzt. Die Masse wird dann ausgelaugt. *Ldt.*

Wilhelm Autenrieth. Zur Kenntnifs des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden[4]). — Gelbes Blutlaugensalz ist nicht beständig gegen Säuren, vielmehr wird es von stark verdünnten Mineralsäuren, organischen Säuren, selbst von Kohlensäure, Phenolen, Sulfonen zersetzt in Kohlensäure und Kaliumferro-ferrocyanid, $K_2FeFe(CN)_6$, ein weifser, schwach blauer, an der Luft entgegen anderen Angaben beständiger Körper. Die Kohlensäure trübt die klare Lösung erst bei 72 bis 74° unter Zersetzung nach der Gleichung: $2K_4Fe(CN)_6 + 3CO_2 + 3H_2O = 6HCN + K_2FeFe(CN)_6 + 3K_2CO_3$. Auch Magensäure wirkt auf gelbes Blutlaugensalz bei 37 bis 40°

[1]) Chem. News 68, 75. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 602. — [3]) Chem. News 68, 100. — [4]) Arch. Pharm. 231, 99—109.

unter Zersetzung und Blausäureentwickelung ein. Pepton und Caseïn zersetzen es bei dieser Temperatur nur spurenweise stärker bei der Destillation. Dafs trotzdem gelbes Blutlaugensalz nicht giftig ist, beruht nach Verfasser darauf, dafs immer nur wenig Blausäure frei wird, die jedesmal ohne Schaden vom Körper absorbirt wird. Diese chemische Verschiedenheit zwischen Ferro- und Ferricyankalium beruht entweder auf einer Ringbildung beim Ferrisalze oder auf verschiedener Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome. Blausäure oder einfache Cyanide weist man neben gelbem Blutlaugensalz durch Destillation mit Natriumbicarbonat nach. Bei Anwesenheit von Quecksilbercyanid ist der Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff nöthig. Das Quecksilbercyanid ist in Aether ziemlich löslich und läfst sich damit aus einer Lösung, die nicht allzu verdünnt ist, ausziehen. *Ldt.*

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt. Darstellung von Ferricyansalzen [1]). D. R.-P. Nr. 69014. — Die Oxydation geschieht, um sofort zu reinem Salz zu gelangen, in Gegenwart eines Erdalkalisalzes mittelst des elektrischen Stromes und Permanganat, wodurch man das Ferricyansalz direct rein in Lösung bekommt, aus der man etwa gelösten Kalk mit Kohlensäure niederschlägt. *Ldt.*

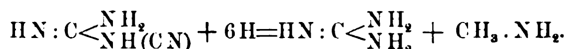
G. Kafsner. Verfahren zur Darstellung von Ferricyansalzen [2]). — Das Verfahren beruht darauf, Ferrocyankalium mittelst einer Mischung von 2 Mol. Calciumcarbonat und 1 Mol. Bleisuperoxyd unter Einleiten von Kohlensäure in der Kälte zu oxydiren. Die erwähnte Mischung erhält man am besten, wenn man Calciumplumbat, Ca_2PbO_4, mit Sodalösung unter Druck bei 130° zersetzt nach der Gleichung: $Ca_2PbO_4 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = PbO_2 + 2CaCO_3 + NaOH$. Das unlösliche Gemenge enthält dann in feinster Vertheilung das Oxydationsgemisch. Die Lösung enthält nun aufser Ferricyankalium noch Potasche. Zu Oxydations- resp. Bleichzwecken ist die Lösung direct zu benutzen. Will man das Salz rein haben, so giebt man die berechnete Menge Ferricyancalcium zu, welches die Kohlensäure als Kreide niederschlägt. Diese Fällung geschieht in der Wärme. Das Ferricyancalcium wird ganz analog aus Ferrocyancalcium dargestellt; da hierbei Calciumcarbonat an Stelle von Kaliumcarbonat entsteht, ist die Lösung sofort rein und kann gleich bei der Ferricyankaliumdarstellung verwandt werden. Daran schliefsen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 366. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1712—1713, 1794, 1855, 1913—1914.

sich Auseinandersetzungen mit Moldenhauer an, der behauptet, dies Verfahren sei durch Patent Nr. 69014 geschützt[1]. *Ldt.*

E. Fleurent. Sur deux combinaisons du cyanure cuivreux avec les cyanures alcalins[2]. — In Anlehnung an seine frühere Veröffentlichung[3] beschreibt Verfasser die beiden farblosen Salze, welche aus einem Gemisch von Cyankaliumlösung und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ausfallen, nachdem sich erst das blaue Salz der Zusammensetzung $2\,Cu_2(CN)_2 . CNNH_4 . 2\,NH_3 + 3\,H_2O$, sowie das grüne Salz $2\,Cu(CN)_2 . Cu_2(CN)_2 . 2\,NH_3 . 3\,H_2O$ abgesetzt haben. Unmittelbar fallen erst weifse Täfelchen, dann, nach Concentriren der Flüssigkeit, grofse Prismen aus. Beide haben sehr ähnliche Eigenschaften; sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem zersetzen sie sich. In Ammoniak lösen sie sich mit blauer Farbe, und Säuren zersetzen diese Lösung. In der Hitze werden sie ebenfalls zersetzt. Die Nadeln sind Diammonium-Diaminkupfercyanür, $Cu_2(CN)_2 . 2\,CN(NH_4) . 2\,NH_3 . 4\,H_2O$; die Prismen Dikaliumkupfercyanür, $Cu_2(CN)_2 . 2\,CNK$. *Ldt.*

Eugen Bamberger und C. Seeberger. Ueber die Constitution des Dicyandiamids[4]. — Die von Bamberger schon früher in Vorschlag gebrachte Formel eines Cyanguanidins, $HN:C<^{NH_2}_{NHCN}$, für das Dicyandiamid wurde durch Argumente von zwingender Beweiskraft festgestellt. Als cyansubstituirtes Guanidin mufs sich das Dicyandiamid in Guanidin und einen Cyanabkömmling zerlegen lassen. 1,5 g Dicyandiamid wurden in 45 g Wasser gelöst und dazu 9 g Zinkgranalien und 15 g (38 proc.) Salzsäure gegeben. Nach fünf Tagen wurde die vom Zink abfiltrirte Flüssigkeit mit gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Es schied sich ein krystallinischer gelber Niederschlag von reinem Guanidinpikrat ab. Das Guanidin wurde auch in Form seines Goldchloriddoppelsalzes abgeschieden. Das Filtrat vom Guanidinpikrat entwickelt, mit Natronlauge übersättigt, intensiven Geruch nach *Methylamin*, welches durch einen Luftstrom aus der erwärmten Lösung in eine mit Salzsäure beschickte Vorlage übergetrieben wurde. Das Methylamin war schon früher[5] unter den Reductionsproducten des Dicyandiamids nachgewiesen worden. Die Reaction ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

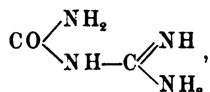


$$HN:C<^{NH_2}_{NH(CN)} + 6\,H = HN:C<^{NH_2}_{NH_2} + CH_3 . NH_2.$$

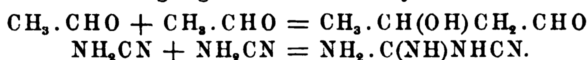
---

[1]) Siehe vorsteh. Referat. — [2]) Compt. rend. **116**, 190—191. — [3]) Daselbst **114**, 1060. — [4]) Ber. **26**, 1583—1587. — [5]) JB. f. 1883, S. 483 ff.

Das Methylamin ist offenbar durch Wasserstoffaddition aus zunächst abgespaltener Blausäure hervorgegangen. Die letztere wurde auch als *solche* mit Hülfe des Hydroxylamins unter den Spaltungsproducten des Dicyandiamids nachgewiesen. Werden gleiche Moleküle Dicyandiamid und salzsaures Hydroxylamin in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht lebhaft ein Gemenge von Kohlensäure und Stickoxydul. Die wässerige Lösung setzte beim Stehen geringe Mengen eines weifsen, krystallinischen Pulvers ab, welches alle Eigenschaften des Ammelins zeigte. Das Filtrat enthielt neben Ammoniak als Hauptproduct der Reaction *Guanylharnstoff*,



welcher in Form seiner rosarothen Kupferverbindung abgeschieden wurde. Säuert man die nach beendeter Gasentwickelung erhaltene Lösung mit Schwefelsäure an, so entweicht *Blausäure*, welche durch ihren Geruch und durch Ueberführung in Rhodanammonium identificirt wurde. Die Cyanguanidinformel des Dicyandiamids schmiegt sich sämmtlichen Umsetzungen dieser Substanz auf beste Weise an. Die Polymerisation des Cyanamids entspricht durchaus dem Uebergange des Acetaldehyds in Aldol:



$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH)CH_2.CHO$$
$$NH_2CN + NH_2CN = NH_2.C(NH)NHCN.$$

Auch geringe Mengen von Dicyandiamid werden nachgewiesen, indem man einige Stunden mit verdünnter Essigsäure kocht und die Lösung mit Natronlauge und wenig Kupfervitriol versetzt. Die Bildung rosenrother Krystalle (bei geringer Menge die Rosafärbung der Flüssigkeit) des Kupferguanylharnstoffs zeigt die Anwesenheit von Dicyandiamid an, nachdem man sich von der Abwesenheit von Biguanid, Biuret, Guanylharnstoff etc. im ursprünglichen Untersuchungsobject vergewissert hat. *Hr.*

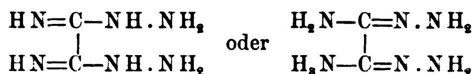
F. Chancel. Ueber Dipropylcyanamid und Dipropylcarbodiimid[1]). — Die erstgenannte Verbindung wurde durch Behandlung von Dipropylamin mit Cyankalium und Brom (nascentem Bromcyan) erhalten. $2NH(C_3H_7)_2 + KCN + 2Br = NC.N(C_3H_7)_2 + BrNH_2(C_3H_7)_2 + KBr$. Eine gesättigte wässerige Lösung von Dipropylamin wird mit der berechneten Menge Cyankalium versetzt, mit Bromwasser neutralisirt und destillirt. Das *Dipropylcyanamid*,

---

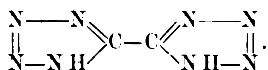
[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 238—240; Compt. rend. 116. 329—330.

$(C_3H_7)_2N.CN$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und minzeähnlichem Geruch; es hat bei 0° das spec. Gew. 0,88, wird bei — 50° nicht fest und siedet unter 770 mm Druck bei 220°. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich. Es wirkt nicht auf Lackmus, löst sich aber in concentrirter Salzsäure und wird beim Erhitzen damit im geschlossenen Rohr auf 150° in Kohlendioxyd, Chlorammonium und Dipropylammoniumchlorid zersetzt. — Das isomere *Dipropylcarbodiimid*, $C_3H_7N:C:NC_3H_7$, wird beim Entschwefeln von symmetrischem Dipropylthioharnstoff[1]) in Benzollösung mit Quecksilberoxyd erhalten. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, dem spec. Gew. 0,86 bei 0° und dem Siedep. 171° unter 765 mm Druck. Mit Wasser oder verdünnten Säuren bildet es Dipropylharnstoff. *O. H.*

Angelo Angeli. Wirkung von Cyan auf Hydrazin[2]). — Läfst man einen raschen Strom von Cyan durch eine stark abgekühlte, mit der berechneten Menge Natron versetzte Lösung von Hydrazinsulfat streichen, so scheiden sich gelbliche Nädelchen aus, die man aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält grofse, fast farblose Prismen, die bei 230° noch nicht schmelzen. Sie sind nach der Formel $C_2H_8N_6$ zusammengesetzt, die man als



auffassen kann. Wegen der Leichtigkeit, womit die Verbindung auf Aldehyde und Ketone reagirt, zieht der Verfasser die erste Formel vor. Mit salpetriger Säure entsteht ein in schönen, weifsen Nadeln krystallisirendes Product, wahrscheinlich *Ditetrazol*,



O. H.

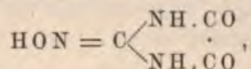
Carl Broche. Ueber Tribromacetonitril[3]). — Dieses wurde durch Destillation von Tribromacetamid mit Phosphorpentoxyd als sehr schwere, aber leicht bewegliche rothe Flüssigkeit von heftig reizendem Geruch und dem Siedep. 170° erhalten. Es ist nach der Formel $CBr_3.CN$ zusammengesetzt, mischt sich nicht mit Wasser, zieht aber an der Luft mit gröfster Begierde Feuchtigkeit an und geht wieder in Tribromacetamid über. Wenn es mit trockenem Chlorwasserstoffgas[4]) gesättigt in eine Röhre ein-

---

[1]) JB. f. 1890, S. 747. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 103—104. — [3]) J. pr. Chem. [2] 47, 304. — [4]) Vgl. Tscherwen-Iwanoff, JB. f. 1891, S. 672.

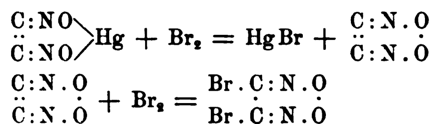
geschlossen wird, so geht es innerhalb 14 Tagen in eine weiſse Krystallmasse des *Polymerisationsproductes* $(CBr_3 . CN)_3$ über. Dieses krystallisirt aus heiſsem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 124° wachsartig werden, bei 129 bis 130° schmelzen und eine dem angenommenen Molekulargewicht entsprechende Gefrierpunktserniedrigung (in?) bewirken. *O. H.*

Roland Scholl. Entwickelungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogen. Knallsäure und ihrer Derivate[1]. — In sehr eingehender Weise unterzieht der Verfasser die experimentellen Untersuchungen und theoretischen Anschauungen, die über die Fulminate seit ihrer Entdeckung durch Howard im Jahre 1800 vorliegen, einer kritischen Besprechung. Drei Gruppen von Reactionen haben eine Zeit lang bestimmenden Einfluſs auf die Theorie ausgeübt. 1. Die Bildung von Isocyanaten aus Fulminaten, die die Knallsäure als eine der Isocyansäure verwandte Substanz erscheinen lassen. 2. Die Entstehung wirklicher oder vermeintlicher Nitroverbindungen, wonach die Knallsäure als Nitrokörper betrachtet wird, z. B. in der Formel von Kékulé, $CN.CH_2NO_2$. 3. Die Bildung von Hydroxylamin, die in den Fulminaten Oximidoverbindungen erkennen läſst. Es wird der mit letzterer Anschauung übereinstimmenden Formel von Steiner, $\begin{matrix} C:NOH \\ \vdots \\ C:NOH \end{matrix}$, wonach die Knallsäure ein *Dioximidoäthylen* ist, der Vorzug gegeben. Für diese Formel werden folgende Gründe angeführt: Viele Oxime sind explosiv. Die Knallsäure zerfällt bei der Einwirkung von HCl quantitativ in Hydroxylamin und Ameisensäure. Die Entstehung von Chlorcyan und Chlorpikrin bei der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber kann so gedeutet werden, daſs aus der Gruppe $= C:NOH$ als Zwischenproduct zuerst $Cl_2C:NOH$ entsteht, welches einerseits in Chlorpikrin, andererseits in Chlorcyan übergeht. Die Entstehung von Isocyansäure aus Knallsäure erklärt sich leicht aus der Unbeständigkeit der Gruppe $= C.NOH$, welche, wie schon die Beckmann'sche Umlagerung ergiebt, sich leicht in die Gruppirung $CO.NH$ umwandelt. Der aus Knallsäure entstehenden Fulminursäure kann die Formel



[1]) Habilitationsschrift. München u. Leipzig, 1893. Ref.: Chem. Centr. 64, I, 730.

einer Oxyparabansäure, zugeschrieben und ihre Entstehung, sowie die der übrigen noch nicht genauer bekannten Umwandlungsproducte der Knallsäure durch Reactionen der Gruppen C:NOH und CO.NH erklärt werden. Die Steiner'sche Formel giebt auch eine Möglichkeit, die Bildung des durch Addition von Knallsäure und H_2S entstehenden sogen. Nitrothiacetamids zu erklären; demselben kann die Formel $\begin{matrix} HS.C:NOH \\ H.\dot{C}:NOH \end{matrix}$ zugeschrieben werden. Das Dibrom- und Dijodacetonitril können so entstanden sein, dafs bei Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber folgende Reactionen erfolgen:



$$\begin{matrix} C:NO \\ \ddot{C}:NO \end{matrix}\!\!>\!Hg + Br_2 = HgBr + \begin{matrix} C:N.O \\ \ddot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$$

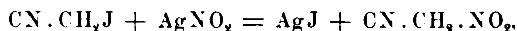
$$\begin{matrix} C:N.O \\ \ddot{C}:N.\dot{O} \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} Br.C:N.O \\ Br.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$$

Diese Verbindung wäre demnach als Dibromglyoximhyperoxyd aufzufassen. Die Entstehung einer Substanz mit doppelter Bindung bei der Oxydation einer gesättigten Verbindung, die bei der Entstehung der Knallsäure aus Aethylalkohol nach der Steiner'schen Formel angenommen werden müfste, findet ihr Analogon in der von Poleck und Thümmel[1]) beobachteten Bildung von Vinylalkohol bei der Oxydation von Aethyläther durch Wasserstoffsuperoxyd, ozonhaltige Luft oder Chromsäure, sowie in der Entstehung des von Cowper untersuchten Körpers $C_2H_2Hg_3N_2O_3$ bei der Einwirkung von HNO_3 auf Alkohol und Quecksilbernitrat. Dieses Salz mufs als Doppelverbindung von Acetylenquecksilber mit Mercurinitrat aufgefafst werden. — In dem experimentellen Theile berichtet der Verfasser zunächst über Versuche zur Synthese des *Nitroacetonitrils*, die in der Absicht unternommen wurden, dessen Verschiedenheit oder Identität mit der Knallsäure nachzuweisen. Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan führte nicht zur Bildung von Nitroacetonitril, sondern verlief nach der Gleichung:



$$CH_2NO_2Na + CNBr = NaCN + CH_2NO_2Br$$

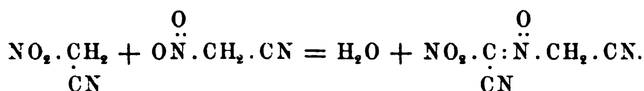
unter Bildung von Monobromnitromethan. Auch die Reaction zwischen Silbernitrit und Jodacetonitril verlief nicht, wie erwartet worden war, in dem Sinne:



$$CN.CH_2J + AgNO_2 = AgJ + CN.CH_2.NO_2,$$

[1]) JB. f. 1889, S. 317.

sondern führte zur Entstehung eines dicken Oeles von schwachem Geruch, das unter 12 mm Druck bei 160 bis 162° siedet. Das durch Erhitzung von Chloracetonitril mit Jodkalium und Methylalkohol auf dem Wasserbade erhaltene *Jodacetonitril* ist ein farbloses, schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches zu Thränen reizt und auf der Haut Brennen verursacht. Siedepunkt unter 12 mm Druck 76 bis 77°, unter 720 mm 182 bis 184° (unter Zersetzung). Das aus Jodacetonitril und Silbernitrit erhaltene Oel hat nach Analyse und kryoskopischer Untersuchung die Formel $C_4H_2N_4O_3$, giebt bei Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung $NaNO_2$, bei Behandlung mit Benzylamin in Benzol Benzylaminnitrit, enthält also die Nitrogruppe. Da der Körper nicht als Säure reagirt, so ist neben der NO_2-Gruppe an demselben Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom vorhanden. Wahrscheinlich entsteht der Körper aus dem ursprünglich gebildeten Nitroacetonitril nach der Gleichung:



$$\underset{\displaystyle CN}{NO_2.CH_2} + O\overset{\displaystyle O}{N}.CH_2.CN = H_2O + \underset{\displaystyle CN}{NO_2.C}:\overset{\displaystyle O}{N}.CH_2.CN.$$

Neben diesem Oele entsteht ein krystallinischer, noch nicht genauer untersuchter Körper, der bei 72 bis 73° schmilzt und die Zusammensetzung $C_3H_2N_2O$ besitzt. Da Nitroacetonitril andere Umsetzungsproducte liefert als die Knallsäure, so kann es mit letzterer nicht identisch sein. — Ueber Darstellung und Eigenschaften des Monophenylglyoximhyperoxyds, $\begin{matrix} C_6H_5 . C : N . O \\ H . C : N . O \end{matrix}$, ist schon früher[1]) berichtet worden, ebenso über das Formoxim und sein Polymeres[2]), sowie über die Umwandlung von Knallsäure in Acetylisocyansäure[3]). — Versuche mit *Dibrom-* und *Dijodacetonitril* ergaben, dafs dieselben nach kryoskopischer Untersuchung die Formeln $C_2N_2O_2Br_2$, bezw. $C_2N_2O_2J_2$ besitzen. Wäre Dibromnitroacetonitril ein directes Substitutionsproduct der Knallsäure, so könnte es durch Behandlung mit Natrium ein Fulminat geben, was indessen nicht der Fall ist. Schwefelwasserstoff lagert sich an Dibromnitroacetonitril. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in viel HBr, wenig NH_3, viel Hydroxylamin und Oxalsäure, deren Menge 55,43 Proc. vom Gesammtkohlenstoffe des Dibromnitroacetonitrils beträgt. *Hr.*

---

[1]) Ber. 23, 3503. — [2]) Ber. 24, 573 ff. — [3]) Ber. 23, 3510; vgl. auch Hollemann, JB. f. 1890, S. 689, 729, 730.

A. F. Hollemann. Ueber die Structurformel der Fulminate und über das Dibromnitroacetonitril[1]). — Unter Bezugnahme auf die vorstehende Arbeit von R. Scholl discutirt der Verfasser die von ihm aufgestellte Structurformel des Quecksilberfulminats, welches er als ein Derivat des Glyoximhyperoxyds, $Hg{<}\begin{matrix} C:N.O \\ \dot{} \quad\quad \dot{} \\ C:N.O \end{matrix}$, auffafst. Die Analogie in den Eigenschaften des Fulminats einerseits und der Dinitrosacyle andererseits, in welchen die Anwesenheit der Gruppe $\begin{matrix} C:N.O \\ \dot{} \quad\quad \dot{} \\ C:N.O \end{matrix}$ als bewiesen angesehen werden kann, erstreckt sich auf folgende Punkte. 1. Beide Verbindungen sind explosiv. Dieser Umstand findet seine Erklärung im Charakter der Hyperoxyde und beim Fulminat aufserdem in der Metallkohlenstoffbindung. 2. Beide Körper liefern bei Behandlung mit Salzsäure Hydroxylamin. 3. Die Bildung von Harnstoff- und Guanidinderivaten bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Fulminat, sowie auf Dinitrosacyl. Die von Scholl befürwortete Steiner'sche Formel für das Fulminat erscheint noch nicht endgültig bewiesen, denn die meisten Reactionen können im Allgemeinen ebenso gut durch die Ringformel, wie durch die Steiner'sche Erklärung finden, dagegen sind die Bildungsweise des Fulminats und sein Verhalten zu concentrirter Salpetersäure sehr schwierig durch die letztere zu verstehen. Gleichwie die Dinitrosacyle durch Einwirkung von Salpetersäure auf 2 Mol. $R.CO.CH_3$ entstehen, kann man sich vorstellen, dafs das Fulminat aus 2 Mol. Aldehyd sich bildet, welches bei der Oxydation von Alkohol entsteht:



$$2R.CO.CH_3 \longrightarrow (R.CO)_2C_2N_2O_2; \quad 2H.CO.CH_3 \longrightarrow HgC_2N_2O_2,$$

wobei die Methylgruppen der Aldehydmolekeln wie bei den Ketonen die Gruppe $C_2N_2O_2$ des Fulminats bilden würden. Der Umstand, dafs Quecksilberfulminat, wie Scholl fand, in concentrirter Salpetersäure gelöst werden kann und durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt, spricht sehr für die Ringformel, da ein Körper mit zwei benachbarten $C:NOH$-Gruppen sehr leicht durch Oxydation den Ring $C_2N_2O_2$ bilden würde. Scholl zeigte, dafs das sog. Dibromnitroacetonitril durch Erhitzen mit Salzsäure BrH, NH_2OH, NH_3 und Oxalsäure giebt. Hiernach würde auch noch die Kékulé'sche Formel $CBr_2(NO_2).CN$ möglich sein. Durch Einwirkung von Anilin auf den genannten Körper wurde eine

[1]) Ber. 26, 1403—1408.

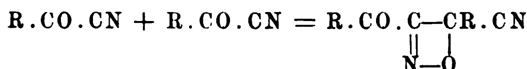
Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ erhalten, welche nach ihren Eigenschaften als das *Dioxim* des *Oxanilids*, $\begin{matrix} C_6H_5NH.C:NOH \\ C_6H_5NH.\dot{C}:NOH \end{matrix}$, aufzufassen ist. Die Entstehung dieser Verbindung ist nur durch die Ringformel zu deuten, so dafs das Dibromnitroacetonitril in der Folge den Namen *Dibromglyoximperoxyd*, $\begin{matrix} BrC:N.O \\ Br\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$, erhalten mufs. Für diese Formel stimmt auch das Molekulargewicht (gefunden 260, berechnet 244). — Das erwähnte Einwirkungsproduct von Anilin auf das Dibromglyoximperoxyd schmilzt bei 215°, krystallisirt in quadratischen Blättchen und besitzt das Molekulargewicht 285 (berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$: 270). Es ist eine sehr schwache Base. In heifsem Essigsäureanhydrid löst sich der Körper, es beginnt aber sofort eine Krystallisation eines *Diacetylderivates*, $C_{14}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)_2$, welches ein wenig über 200° schmilzt. Das *Dibenzoylderivat* erweichte bei 120° und zersetzte sich bei Temperatursteigerung allmählich. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe und fällt bei vorsichtigem Säurezusatz unverändert wieder aus. Der Beweis für die oben aufgestellte Structurformel wird durch die Spaltung der Verbindung beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre erbracht, wobei Oxanilid (und dessen Zersetzungsproducte Oxalsäure und Anilin) und Hydroxylamin entstehen. Das Dibromglyoximperoxyd giebt auch mit Phenylhydrazin einen schön krystallisirten Körper. *Hr.*

Moureu. Acrylnitril, Vinylcyanür (Propennitril)[1]. — In einem Fractionirkölbchen mischt man 5 g fein gepulvertes Acrylamid mit 10 g Phosphorpentoxyd durch Umschütteln, wobei merkliche Erwärmung eintritt, und destillirt die Mischung aus dem Oelbade. Das *Acrylnitril*, $CH_2:CH.CN$, ist eine farblose, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,843 bei 0°; es siedet bei 78° und besitzt eine der Formel entsprechende Dampfdichte. Es löst sich in Wasser. In Chloroformlösung vereinigt es sich mit 2 At. Brom zu *Dibrompropionitril*, $CH_2Br.CHBr.CN$, einer Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,161, deren Dämpfe die Augen angreifen. — Das Nitril der Hydracrylsäure (*Aethylencyanhydrin*)[2] wurde durch Eintropfenlassen einer gesättigten wässerigen Cyankaliumlösung in eine am Rückflufskühler siedende alkoholische Lösung von Aethylenchlorhydrin und siebenstündiges Kochen der Mischung dargestellt. Wenn es mit seinem vierfachen Gewicht

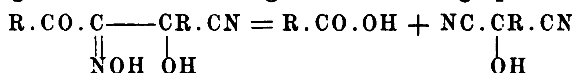
[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 424—427. — [2]) JB. f. 1863, S. 370; f. 1878, S. 696.

Phosphorpentoxyd gemischt wird, so erwärmt es sich lebhaft und liefert bei der darauf folgenden Destillation aus dem Oelbade Acrylnitril. *O. H.*

L. Bouveault. Ueber die Constitution der Dicyanide dimolekularer Säuren[1]. — Die von K. Brunner[2]) beschriebenen dimolekularen Cyanide, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Säureanhydride in ätherischer Lösung erhalten werden, kommen nach der Ansicht des Verfassers in der durch die folgende Gleichung gekennzeichneten Weise zu Stande:

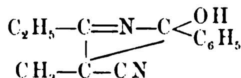


Danach erscheint ein solches dimolekulares Cyanid als inneres Anhydrid des Monoxims eines Oxy-α-cyandiketons. Eine derartige Verbindung kann sich nach folgender Gleichung spalten:



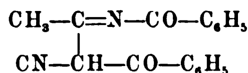
d. h. in die dem ursprünglichen Säureanhydride zu Grunde liegende fette Säure und in das Nitril einer substituirten Tartronsäure, welches sofort verseift wird, wie dies von Brunner beobachtet worden ist. *Hr.*

P. S. Burns. Chemisches Verhalten einiger dimolekularer Nitrile[3]). — Verfasser untersucht die Einwirkung von 1. Säurechloriden, 2. Hydroxylamin, 3. Phenylhydrazin auf die verschiedenen Dinitrile. Statt der rationellen Namen „Imidopropionylcyanäthyl" und „Imidoacetylcyanmethyl" werden „Dipropionitril" und „Diacetonitril" gebraucht. 1. Benzoylchlorid und Dipropionitril, in ätherischer Lösung zusammengebracht, geben einen sehr beständigen Körper ($C_{13}H_{14}N_2O$) vom Schmelzp. 199°. Ein Oxim desselben liefs sich nicht darstellen. Die Carbonylgruppe kann also nicht als Keton vorhanden sein. Wirkt Phosphorpentachlorid darauf ein, dann wird das Hydroxyl durch 1 At. Chlor ersetzt. Dieser Körper ($C_{13}H_{13}N_2Cl$) krystallisirt in langen, feinen Nadeln und schmilzt bei 97°, mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, liefert er ein Aethoxylderivat [$C_{13}H_{13}(OC_2.H_5)N_2$]. Die Constitution des Benzoyldipropionitrils ist wahrscheinlich:

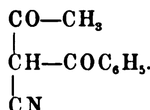


[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 576—578. — [2]) Monatsh. Chem. **13**, 834; **14**, 120. — [3]) J. pr. Chem. 47, 105—134.

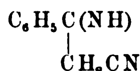
Mit Natriumdipropionitril giebt Benzoylchlorid den isomeren Körper, das Isobenzoyldipropionitril ($C_6H_9N_2 . C_6H_5CO$), ein gelbes, nicht destillirbares Oel. Das Acetyldipropionitril ($C_6H_9N_2COCH_3$), durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten, ist ein rothes Oel. Mit Diacetonitril giebt Benzoylchlorid gelblichweifse Nadeln vom Schmelzp. 158° ($C_{18}H_{14}N_2O_2$). Die Constitution des Dibenzoyldiacetonitrils,



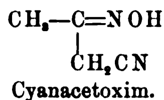
ergiebt sich aus der Zersetzung mit Schwefelsäure und mit Kalilauge. Bei letzterer bildet sich α-Cyanbenzoylaceton:



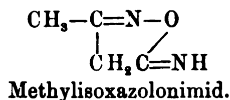
Dieses giebt bei Einwirkung von Wasser Benzoylaceton, mit Ammoniak reagirt es wie ein β-Diketon, mit Phenylhydrazin ebenfalls unter Bildung eines Pyrazolderivates. Wirkt Ammoniak auf Dibenzoylacetonitril, so bildet sich ein Körper, der identisch ist mit dem, welcher durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Cyanbenzoylaceton entsteht. Analog ist das Verhalten gegenüber Phenylhydrazin. Das Monobenzoylderivat des Diacetonitrils erhält man, wenn auf letzteres Benzoësäureäthylester und Natriumäthylat einwirken. Dieser Körper ($C_{11}H_{10}N_2O$) schmilzt bei 82°, ist isomer mit α-Cyanimidobenzoylaceton. Auf Benzoacetodinitril,



wirkt Benzoylchlorid unter Bildung gelber Nadeln ($C_{16}H_{12}N_2O$). Phtalsäureanhydrid reagirt auf Dipropionitril unter Bildung von Phtalimid und α-Cyandiäthylketon. 2. Salzsaures Hydroxylamin mit Diacetonitril in wässeriger Lösung zusammengebracht, geben eine bei 96° schmelzende Substanz ($C_4H_6N_2O$). Erhitzt man dieses Cyanacetoxim, so erhält man einen isomeren Körper, das Methylisoxazolonimid. Constitution:



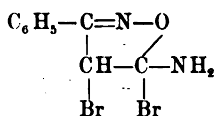
Cyanacetoxim.



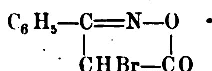
Methylisoxazolonimid.

Aus beiden Körpern wird durch Salzsäure beim Erhitzen salzsaures Hydroxylamin abgespalten. Essigsäureanhydrid bildet

nur mit Methylisoxazolonimid ein Monoacetylderivat ($C_4H_5N_2O$ $.COCH_3$). Auf Benzoacetodinitril wirkt salzsaures Hydroxylamin unter Bildung eines bei 111° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Körpers ($C_9H_8N_2O$). Salzsäure wirkt auf diesen unter Bildung von Phenylisoxazolon ($C_9H_7NO_2$), welches identisch ist mit dem von Claisen und Obregia auf anderem Wege dargestellten Phenylisoxazolon. Der Körper $C_9H_8N_2O$ giebt ein salzsaures Salz ($C_9H_8N_2O.HCl$) und ein Acetylderivat, $C_{11}H_{10}N_2O_2$. In ätherischer Lösung absorbirt er 2 At. Brom ($C_9H_8N_2OBr_2$). Wasser zersetzt dieses Dibromid unter Bildung von Bromammonium und Phenylbromisoxazolon ($C_9H_6NO_2Br$). Constitution des Dibromides:



des Monobromides:



Ersteres wäre demnach Phenylamidoisoxazolondibromid, letzteres Phenylbromisoxazolon. Dipropionitril giebt mit salzsaurem Hydroxylamin lange Prismen ($C_6H_{10}N_2O$). Schmelzp. 42°. Das salzsaure Salz ($C_6H_{10}N_2OHCl$) wird durch Wasser theilweise zersetzt. Das Chlorzinkdoppelsalz [$(C_6H_{10}N_2O)_2ZnCl_2$] krystallisirt gut. Der Körper $C_6H_{10}N_2O$ wurde auf anderem Wege auch von Hanriot dargestellt. 3. Phenylhydrazin reagirt leicht auf die Dinitrile. Mit Diacetonitril entsteht ein bei 97° schmelzendes Product, Cyanacetonhydrazon ($C_4H_5N_2NHC_6H_5$). Das salzsaure Salz bildet lange Prismen ($C_4H_5N_2.NHC_6H_5HCl$). Mit Benzoacetodinitril entsteht das Cyanacetophenonhydrazon ($C_9H_7N_2NHC_6H_5$). Prismatische Nadeln. Schmelzp. 121°. *L. H.*

K. Brunner. Ueber das dimolekulare Propionylcyanid und die daraus dargestellte Aethyltartronsäure[1]). — Auf demselben Wege wie früher[2]) das dimolekulare Acetylcyanid, hat Brunner aus Propionylchlorid das *Dipropionyldicyanid*, (C_2H_5–CO–CN)$_2$, dargestellt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen, der Oxalsäure ähnlichen Säulen von lauchartigem Geruch. Es schmilzt bei 58° und siedet fast unzersetzt bei 227 bis 228° (740 mm). In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter in der

[1]) Wien. Akad. Ber. 102, Abth. IIb. 105—115; Monatsh. Chem. 14, 120—130. — [2]) JB. f. 1892, S. 1779.

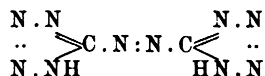
Wärme, wobei ein Geruch nach Blausäure auftritt. In Alkohol, Aether und warmem Petroläther ist es leicht löslich. Das von Claisen und Moritz[1]) erhaltene Dipropionyldicyanid ist, trotzdem es als Flüssigkeit von einem um 14° niedrigeren Siedepunkt beschrieben ist, doch wahrscheinlich identisch mit dem vorstehenden, dem hartnäckiger Krystallisationsverzug eigenthümlich ist. Kalilauge wirkt auf die Verbindung nur langsam und lediglich unter Bildung von Propionsäure ein. Mit Phenylhydrazin setzt es sich in ätherischer Lösung zu dem schon von Freund und Goldsmith[2]) beschriebenen *Propionylphenylhydrazin*, $(C_2H_5{-}CO{-}CN)_2 + 2NH_2{-}NHC_6H_5 = 2C_2H_5{-}CO{-}NH{-}NHC_6H_5 + 2HCN$[3]), um. Mit rauchender Salzsäure zersetzt sich das Dicyanid unter Bildung einer solchen Menge (76 Proc.) *Aethyltartronsäure*, dafs man für die Zersetzung die Formel $(C_2H_5.CO.CN)_2 + 5H_2O = C_5H_8O_5 + C_3H_6O_2 + 2NH_3$ annehmen darf. Die Eigenschaften der Aethyltartronsäure, welche durch Fällung mit Bleiacetat und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gereinigt wurde, weichen in einigen Punkten von denen der bisher[4]) beschriebenen Säure ab. Sie krystallisirt aus warm gesättigter wässeriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in rhombischen Tafeln (spitzer Winkel 67°) mit schief angesetzten Randflächen, welche einem Prisma (110) von 104° 10′ entsprechen (Winkel 110 zur Basis 001 = 70° 30′). Nach der optischen, von Becke ausgeführten Untersuchung, die sich auszüglich nicht wiedergeben läfst, sind diese Tafeln jedoch Durchkreuzungszwillinge zweier trikliner Individuen. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 64 bis 70°, die (im Vacuum bei 60°) vom Wasser befreite bei 115 bis 116° unter Gasentwickelung und Bildung von α-Oxybuttersäure, die nach allmählicher Steigerung der Temperatur auf 180° beendet ist. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit Bleiacetat und Kupfersulfat sogleich amorphe Niederschläge, die bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen krystallinisch werden (mikroskopische feine Nadeln) und sich dann auch in kochendem Wasser und heifser Essigsäure kaum lösen. Mit *Zinkacetat* (1 : 3) entsteht erst nach längerem Stehen ein aus farblosen Prismen bestehender Niederschlag, der sich auch in kochendem Wasser schwer löst. Mit mäfsig concentrirter *Baryumacetatlösung* entsteht sogleich ein amorpher Nieder-

---

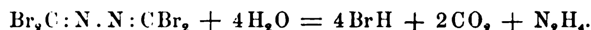
[1]) JB. f. 1880, S. 792. — [2]) JB. f. 1888, S. 1356. — [3]) Diacetyldicyanid lieferte ebenso mit Phenylhydrazin das von E. Fischer (JB. f. 1877, S. 497) beschriebene, bei 128° schmelzende *Acetylphenylhydrazin*. — [4]) JB. f. 1881, S. 703; f. 1887, S. 1643.

schlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Er löst sich erst in viel kochendem Wasser, scheidet sich aber erst nach dem Einengen bis zur Krystallhaut beim Erkalten wieder krystallinisch aus. Die Krystalle sind mikroskopische, schief abgeschnittene Prismen. Sie entsprechen der Formel $C_5H_6O_5Ba.2H_2O$, verlieren $1^1/_2 H_2O$ über Schwefelsäure, den Rest erst bei 180°. Das *Silbersalz*, $C_5H_6O_5Ag_2$, ist ebenfalls ein anfangs amorpher Niederschlag, der durch Lösen in warmem Wasser in mikroskopische Krystallnadeln umgewandelt wird. Es ist wenig lichtempfindlich. *S.*

Johannes Thiele. Ueber Isocyantetrabromid (Tetrabromformalazin)[1]. — Durch Oxydation der Amidotetrazotsäure[2]) in stark alkalischer Lösung entstehen Salze des Azotetrazols:



Das Reductionsproduct des Azotetrazols, das Hydrazotetrazol, geht bei der Behandlung mit Brom zuletzt in das *Isocyantetrabromid* oder *Tetrabromformalazin*, $Br_2C:N.N:CBr_2$, über. Dasselbe geht mit Wasserdämpfen leicht über, ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Aus Eisessig krystallisirt es in grofsen, glänzenden Prismen, die aufserhalb der Flüssigkeit rasch matt werden. Schmelzp. 42°. Molekulargewicht 359, 380 (berechnet 372). Das Bromid riecht in der Kälte nur wenig, in der Wärme besitzt es starken, die Schleimhäute angreifenden Geruch. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht es rasch in Lösung, es entweichen Kohlensäure und Bromwasserstoff. Die schwefelsaure Lösung läfst auf Wasserzusatz viel Hydrazinsulfat fallen:



$$Br_2C:N.N:CBr_2 + 4H_2O = 4BrH + 2CO_2 + N_2H_4.$$

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure greifen das Bromid erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 250 bis 300° an. Aetzalkali löst das Tetrabromid bei gelindem Erwärmen rasch auf. In der angesäuerten Lösung läfst sich Hydrazin nachweisen. Beim Destilliren der alkalischen Lösung geht mit den letzten Antheilen der Flüssigkeit eine leicht veränderliche Verbindung über, welche durch Säuren in Kohlensäure und Hydrazin zerfällt. Dieselbe ist wahrscheinlich i-Cyanoxyd, $OC:N.N:CO$, oder ein Polymeres. Ist bei der Zersetzung des Tetrabromids durch Alkali ein oxydirbarer Körper, z. B. Alkohol oder Eisen-, Mangan- oder Zinnoxydul, zu-

[1]) Ber. 26, 2645—2647. — [2]) Ann. Chem. 270, 54.

gegen, so tritt ein starker Geruch nach Isonitril auf; es ist zu vermuthen, dafs hier das noch unbekannte *Isocyan*, C:N.N:C, vorliegt. Diese Vermuthung wird dadurch unterstützt, dafs dieser riechende Körper, durch Kochen, unter Zuhülfenahme eines Kohlensäurestromes, ausgetrieben und durch heifse, verdünnte Schwefelsäure geleitet, eine stark reducirende Lösung giebt, wie sie durch Zerfall des Isocyans in Hydrazin und Ameisensäure entstehen mufs. *Hr.*

Metallorganische Verbindungen.

H. Fleck[1]) veröffentlichte im Anschlufs an die Arbeit von Ph. Loehr[2]) eine Untersuchung über Magnesiumalkyle. Er fand, dafs *Jodäthyl* nur schwierig mit Magnesium reagirt, dafs dagegen mit *Magnesiumamalgam* rasch eine Reaction eintritt, wobei grofse Mengen von Magnesiumäthyl entstehen. Bemerkenswerth ist, dafs Verbindungen wie Magnesiumäthyljodid u. s. w. sich nicht zu bilden scheinen, während Zink und Quecksilber zuerst diese Verbindungen bilden, welche dann in die metallischen Alkyle und die Jodide der Metalle gespalten werden können. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf *Aluminiumamalgam* erhält man der Hauptsache nach Quecksilberjodür und Jodaluminium, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf *Zinkmagnesiumlegirung* bei 120° Jodmagnesium und Jodzink neben geringen Mengen von Magnesiumäthyl, bei der Einwirkung endlich von Jodäthyl auf *Magnesiumcadmiumlegirung* ebenfalls bei 120° Jodcadmium und Jodmagnesium neben normalem Butan und anderen Kohlenwasserstoffen. Die Magnesiumverbindungen reagiren heftiger als die Zinkverbindungen, mit denen sie sonst einige Analogie zeigen. Bei der Einwirkung von Wasser auf Magnesiumdiäthyl entsteht nach der Gleichung $Mg(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2C_2H_6$, *Aethan*. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *Magnesiumdimethyl* erhält man Trimethylcarbinol. Die Bildung von Aceton, welches neben Trimethylcarbinol bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkdimethyl entsteht, wurde hier nicht beobachtet. Bei der Einwirkung auf Acetylchlorid giebt *Magnesiumdiäthyl* ebenfalls Trimethylcarbinol, während aus Zinkdiäthyl und Acetylchlorid ein höheres Carbinol entsteht. Magnesiumamalgam und Brombenzol resp. Jodbenzol wirken direct auf einander ein, es entstehen aber

---

[1]) Ann. Chem. **276**, 129—147. — [2]) Inaug.-Diss. Tübingen 1889; Ann. Chem. **261**, 72; JB. f. 1890, S. 2006 ff.

anstatt Quecksilber- oder Magnesiumdiphenyl Diphenyl- und Brom- resp. Jodmetall. Analog der Ersetzung des Quecksilbers durch Magnesium in seinen Alkylverbindungen der Fettreihe wird auch Quecksilberdiphenyl bei 200° leicht durch Magnesium zersetzt, unter Bildung von *Magnesiumdiphenyl* und Quecksilber. Das *Magnesiumdiphenyl*, $Mg(C_6H_5)_2$, zeigt, ebenso wie die Magnesiumalkylverbindungen der Fettreihe, grofse Reactionsfähigkeit, wenn auch in etwas geringerem Grade als jene. Dagegen besteht ein grofser Unterschied zwischen ihm und dem Quecksilberdiphenyl. Während dieses, welches selbst eine sehr feste Verbindung darstellt, gern Körper wie $Hg(-C_6H_5, -Cl)$, welches nur durch die stärksten Reagentien zerlegt werden kann, bildet, scheint das Magnesium, ebenso wie in der Fettreihe, so auch hier, nicht im Stande zu sein, analoge Verbindungen zu bilden. Mit Wasser zersetzt sich Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung $Mg(C_6H_5)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2C_6H_6$ in Magnesiumhydroxyd und Benzol. Mit Brom reagirt es nach der Gleichung $Mg(C_6H_5)_2 + 2Br_2 = MgBr_2 + 2C_6H_5Br$ unter Bildung von Magnesiumbromid und Brombenzol. Bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung $Mg(C_6H_5)_2 + C_6H_5CHCl_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3CH$ erhält man Magnesiumchlorid und Triphenylmethan. Sauerstoff wirkt auf Magnesiumdiphenyl wahrscheinlich nach der Gleichung $Mg(C_6H_5)_2 + O_2 = Mg(OC_6H_5)_2$. Beim Erhitzen auf 210° zersetzt sich das Magnesiumdiphenyl unter Bildung von Diphenyl. Bei der Einwirkung endlich von Phosphortrichlorid auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung $PCl_3 + Mg(C_6H_5)_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_2PCl$ erhält man Magnesiumchlorid und Diphenylphosphorchlorür. *Wt.*

Victor Ragosin. Darstellung und Eigenschaften des Zinkisopropyls[1]). — Organische Zinkverbindungen mit secundären, tertiären und ungesättigten Radicalen sind bisher noch nicht dargestellt worden. Verfasser erhält das Zinkisopropyl durch Erwärmen von 170 g Isopropyljodid in 100 g absolutem Alkohol mit 100 g gekörntem Zink und 2 bis 3 g gepulvertem Zinknatrium. Nach neun Stunden ist das Isopropyljodid vollständig zersetzt. Das Product destillirt bei 135 bis 137° unter theilweiser Zersetzung, wobei metallisches Zink abgeschieden wird. Es siedet bei 94 bis 98°. Seine Formel ist $Zn(C_3H_7)_2$. Das Zinkisopropyl ist eine durchsichtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich schwer selbst entzündet. An der Luft oder in schlecht

[1]) Chem. Centr. **64**, I, 977; J. russ. phys.-chem. Ges. **24**, 549—552.

verschlossenen Gefäfsen oxydirt es sich und scheidet das Isopropylat, $Zn<^{OC_3H_7}_{OC_3H_7}$, in hemiëdrischen Prismen ab. *Mt.*

A. Ghira[1]) wies in einer Notiz über die Darstellung von Triäthylblei darauf hin, dafs die Darstellung nach dem Vorgange von Löwig und Klippel, durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium, nur bei Gegenwart von Wasser gelingt, und dafs er dabei aber stets nur *Tetraäthylblei* erhalten habe. *Sesquiäthylblei*, $Pb_2(C_2H_5)_6$, bildet sich nach der von Löwig und Klippel angegebenen Methode nicht. *Wt.*

Pertsch. Herstellung neuer organischer Derivate der Edelmetalle[2]). Franz. Pat. Nr. 227605 vom 2. Februar 1893. — Durch Schmelzen von Harzen mit Schwefel bei 150° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung, Auflösen des Productes in Alkohol, Filtriren und Eintragen von in Alkohol löslichen Salzen der Edelmetalle (Goldchlorid) werden unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Niederschläge von *metallorganischen Verbindungen* erhalten. Das Thioderivat des Goldes enthält 34 bis 34,5 Proc. Gold. Man wäscht die Niederschläge mit Wasser und Benzol. *Sd.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 216. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, 211.

